

**Synthese und spektroskopische Eigenschaften
des vollbenzoiden Tribenzo[a,g,m]coronens
und weiterer anellierter Coronene und Perylene**

Sigrid Obenland

*Diss.
München
1984*

SYNTHESE UND SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN
DES VOLLBENZOIDEN TRIBENZO[a,g,m]CORONENS
UND WEITERER ANELLIRTER CORONENE UND PERYLENE

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Sigrid Obenland
aus Stuttgart

1984

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Szeimies

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 9.10.1984

Zur Beurteilung eingereicht: 21.8.1984

Meiner Mutter, meinem Bruder und J. K.,
ohne die diese Arbeit nie zustande gekommen wäre

...und mit Dank für die moralische Unterstützung von Anke und Horst

O Wanderer unterm Schattenjoch
Verzweifle nicht, wenn auch der Wald
Noch finster steht, er endet doch
Und auch die Sonne siehst du bald
Im Aufgang und im Untergang,
Anbruch und Tages Abgesang,
Denn alle Wälder lichten sich...

Frodo Beutlin in "Der Herr der Ringe"
(J. R. R. Tolkien)

Die vorliegende Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn Dr. habil. Werner Schmidt am Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von August 1977 bis Februar 1983.

Herrn Dr. Schmidt danke ich herzlich für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung und Niederschrift dieser Arbeit. Er fertigte die Photoelektronen- und Triplett-Triplett-Spektren, die Hückel-Rechnungen sowie einen Teil der Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Spektren an und war stets zur Diskussion über die theoretischen Aspekte der Arbeit bereit.

Für die stets rasche und sorgfältige Anfertigung der Spektren und Analysen danke ich den Damen und Herren des mikroanalytischen und physikalischen Labors, vor allem Herrn Huber, Herrn Schulz und Herrn Seidl. Herrn Kundu, Herrn Dipl. Chem. D. Schlosser und Herrn Dipl. Chem. J. Morf danke ich für die Aufnahme einiger NMR-Spektren.

Ganz besonders danken möchte ich allen auszubildenden Chemielaborantinnen, die an der Entstehung dieser Arbeit durch tatkräftige experimentelle Mit-hilfe beteiligt waren, vor allem Frä. A. Moscariello und Frä. S. Klar.

Auch den Forschungspraktikanten und -praktikantinnen möchte ich an dieser Stelle für ihre Mitwirkung am experimentellen Programm nochmals meinen Dank aussprechen. Es waren dies: Herr T. Kerkmann, Herr C. Scholz, Frä. B. Amberg, Herr P. Neukirchinger, Herr A. Konstantinow, Frä. E. Deigele, Frä. A. Bittner, Herr W. Helle und Herr M. Mach.

Zum Schluß möchte ich mich herzlich bedanken bei meinen Freunden und Kollegen in allen chemischen Instituten, die mir durch stetige Hilfsbereitschaft und angenehme Zusammenarbeit über die vielen Tiefpunkte dieser Jahre hinweggeholfen haben.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung	1
1.1.	Zur Geschichte und Bedeutung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe	1
1.2.	Coronene	4
1.3.	Problemstellung	6
2.	Synthesestrategien	8
2.1.	Qualitative und quantitative theoretische Betrachtungen	8
2.1.1.	Die elektrophile aromatische Substitution	8
2.1.2.	Die Diels-Adler-Reaktion	8
2.1.3.	Das <u>Clar</u> 'sche Sextett-Konzept	9
2.1.4.	Elektrocyclische Reaktionen	14
2.2.	Synthesen bekannter Coronene	19
2.3.	Die <u>Clar</u> 'schen Überlegungen zur Synthese des Tribenzo-[a,g,m]coronens	19
2.4.	Eigene Syntheseplanung für [a,g,m]-anellierte Coronene	23
2.4.1.	Zu den <u>Clar</u> 'schen Vorschlägen	23
2.4.2.	Spezifische Synthesemöglichkeiten für Coronene mit D_{3h} -Symmetrie	23
2.4.3.	Syntheseroute über eine Methyl-Gruppen-Cyclisierung	24
2.4.4.	[a,g,m]-Anellierte Coronene über [b,ghi,n]-anellierte Perylene	25
2.4.5.	Dibenzo[a,n]aryl[1,2,3,4-ghi]perylene über Diels-Adler-Reaktionen	26
2.4.6.	[b,ghi,n]-Anellierte Perylene auf photochemischem Weg	28
3.	Versuchte Synthese des Tribenzo[a,g,m]coronens über 3,3',4,4'-Tetrahydro-9,9'-dimethyl-1,1'-biphenanthryl	31
3.1.	3,3',4,4'-Tetrahydro-9,9'-dimethyl-1,1'-biphenanthryl <u>51a</u>	31
3.2.	Die Umsetzung von <u>51a</u> mit 1,4-Benzochinon	33
3.3.	Reduktion zum Kohlenwasserstoff und Dehydrierung/Dehydrocyclisierung	34
4.	[b,ghi,n]-Anellierte Perylene aus 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl	38

4.1.	3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl	38
4.1.1.	Literatur-Synthesen	38
4.1.2.	Synthesen von 4-Oxo-4-[1]naphthyl-buttersäure	39
4.1.3.	4-[1]Naphthyl-buttersäure	44
4.1.4.	2H-3,4-Dihydrophenanthren-1-on und 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl <u>64</u>	45
4.2.	Chinone	46
4.2.1.	Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl mit 1,4-Benzochinon, 1,4-Naphthochinon und 1,4-Anthrachinon	46
4.2.2.	Umsetzung der Phenanthropicenchinone <u>65a</u> , <u>65b</u> und <u>65c</u> mit α,α -Dibrom-1,2-benzochinodimethan, 1-Vinylnaphthalin und 1,1'-Bicyclohexenyl	49
4.2.3.	Zur Struktur der Chinone	53
4.2.3.1.	Phenanthropicenchinon <u>65c</u>	54
4.2.3.2.	Die Dimethylphenanthropicenchinone <u>77a</u> und <u>77b</u>	56
4.2.3.3.	Die Addukte von 1,4-Naphthochinon an Dien <u>64</u>	57
4.2.3.4.	Die Chinone <u>67a</u> und <u>67c</u>	58
4.2.3.5.	Die Chinone und Anthrone <u>68a-g</u>	58
4.2.3.6.	Die Chinone <u>69a-d</u>	60
4.3.	Perylene aus den Chinonen <u>65-69</u>	60
4.3.1.	Zur Nomenklatur; Allgemeines zur Synthese und Analytik	60
4.3.2.	Die einzelnen Perylene	63
4.3.2.1.	Dibenzo[b,n]naphtho[1,2,3,4-ghi]perylene (<u>52</u>)	63
4.3.2.2.	Benzo[vwx]phenanthro[10,10a,1,2-ijk]hexaphen ("Anthra-[1,2,3,4-ghi]dibenzo[b,n]perylene") (<u>53</u>)	64
4.3.2.3.	Dibenzo[p,vwx]phenanthro[10,10a,1,2-hij]hexaphen ("Dibenzo[b,n]tetraceno[1,2,3,4-ghi]perylene") (<u>54</u>)	65
4.3.2.4.	Benzo[vwx]naphtho[1,2-o]phenanthro[10,10a,1,2-hij]hexaphen ("Dibenzo[b,n]benzo[2,3]chryseno[8,9,10,11-ghi]perylene") (<u>55</u>)	65
4.3.2.5.	Tribenzo[o,q,vwx]phenanthro[9,8a,8,7-hij]hexaphen ("Dibenzo[b,n]dibenz[1,2;3,4]anthra[6,7,8,9-ghi]perylene") (<u>56</u>)	66
5.	Perylene aus dreifachen Dehydrophotocyclisierungsreaktionen	68
5.1.	Synthese der Ausgangsmaterialien	68
5.1.1.	Die Dihalogenide	68
5.1.2.	Die Aldehyde	69
5.2	Die Wittig-Reaktionen	70

5.3.	Dehydrophotocyclisierungen	71
5.3.1.	Die Belichtung von <u>70</u>	71
5.3.2.	Die Dehydrierung von <u>75</u> zum Perylen <u>52</u>	73
5.3.3.	Die Belichtungen von <u>72</u> und <u>73</u>	73
6.	Coronene und Tribenzo[b,ghi,n]perylene aus Dicarbonsäure-anhydriden	75
6.1.	Literatur-Methoden	75
6.2.	Die Dicarbonsäure-anhydride	76
6.2.1.	Tribenzo[a,g,m]coronen-5,6-dicarbonsäure-anhydrid (<u>112</u>)	76
6.2.2.	Die Umsetzung von MSA mit "Anthradibenzoperylen" <u>53</u>	79
6.2.3.	Die Umsetzung von MSA mit "Dibenzotetracenoperylen" <u>54</u>	80
6.2.4.	Dibenzo[a,g]chryseno[2,3-m]coronen-5,6-dicarbonsäure-anhydrid (<u>117</u>)	80
6.2.5.	Dibenzo[a,g]triphenyleno[2,3-m]coronen-5,6-dicarbonsäure-anhydrid (<u>118</u>)	81
6.2.6.	5,6,9,10-Tetrahydrophenanthro[1,2-j]chrysen-7,8-dicarbonsäure-anhydrid (<u>120</u>)	82
6.3.	Die Coronene und Tribenzo[b,ghi,n]perylene	82
6.3.1.	Tribenzo[a,g,m]coronen <u>21</u>	82
6.3.2.	Dibenzo[a,g]naphtho[2,3-m]coronen (<u>22</u>)	84
6.3.3.	Anthra[2,3-m]dibenzo[a,g]coronen (<u>23</u>)	84
6.3.4.	Dibenzo[a,g]chryseno[2,3-m]coronen (<u>24</u>)	85
6.3.5.	Dibenzo[a,g]triphenyleno[2,3-m]coronen (<u>25</u>)	86
6.3.6.	Tribenzo[b,ghi,n]perylene <u>35</u>	87
7.	Diskussion der PE-, UV-, Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- und Triplett-Triplett-Spektren der synthetisierten Perylene und Coronene	88
7.1.	Allgemeine Zusammenhänge zwischen PE- und UV-Spektren	88
7.1.1.	Korrelation zwischen gemessenen und berechneten Ionisationspotentialen	88
7.1.2.	Zusammenhang zwischen Orbitalenergien und Zuständen	92
7.2.	Die Photoelektronenspektren der Perylene und Coronene	97
7.2.1.	Die <u>Schmidt</u> 'schen PE-Anellierungsregeln; eigene Bemerkungen zur benzogenen Anellierung	97

7.2.2.	Meßresultate der synthetisierten Perylene und Coronene	98
7.2.3.	Die PE-Spektren der synthetisierten Perylene	103
7.2.4.	Die PE-Spektren der synthetisierten Coronene	105
7.3.	Die UV-Spektren der Perylene und Coronene	112
7.3.1.	Vergleich der experimentellen und berechneten Bandenlagen	112
7.3.2.	Anellierungsregeln innerhalb homologer Reihen	112
7.3.3.	Die UV- und Fluoreszenz-Spektren der synthetisierten Perylene	115
7.3.4.	Duale Fluoreszenz der Perylene <u>35</u> und <u>76</u>	123
7.3.5.	Die UV- und Fluoreszenz-Spektren der synthetisierten Coronene	125
7.3.6.	Das UV-Spektrum des Kohlenwasserstoff-Gemisches <u>79</u> , <u>52</u> und <u>21</u>	131
7.4.	Die Phosphoreszenz-Spektren	133
7.4.1.	Ergebnisse der Messungen	133
7.4.2.	Zur Vibrationsfeinstruktur, den Bandenlagen und Halbwertszeiten	133
7.5.	Die Triplet-Triplett-Absorptions-Spektren der Coronene <u>21-24</u>	142
7.5.1.	Zur Meßtechnik	142
7.5.2.	Die Absorptionsspektren	143
7.5.3.	Triplet-Triplett-Absorptions-Spektren und Photochromie im sichtbaren Spektralbereich	145
7.6.	Vergleich von Tribenzo[a,g,m]coronen mit einigen isomeren Kohlenwasserstoffen	147

EXPERIMENTELLER TEIL

I.	Allgemeines	150
	1. Physikalische Geräte	150
	2. Allgemeine Arbeitsweisen	151
	3. Lösungsmittel	151
	4. Adsorbentien und Reagenzien	151
II.	4-Oxo-4-naphthyl-buttersäuren und 4-Naphthyl-buttersäuren	152
	1.1. Isomerenreine 4-Oxo-4-[1]naphthyl-buttersäure (<u>83</u>)	152
	1.2. Isomerenreiner 4-Oxo-4-[1]naphthyl-buttersäure-methylester (<u>83a</u>)	152

1.3.	4-Oxo-4-[2]naphthyl-buttersäure (<u>85</u>)	152
1.4.	4-Oxo-4-[2]naphthyl-buttersäure-methylester (<u>85a</u>)	153
2.1.	Umsetzung von Naphthalin und β -Carbomethoxypropionyl-chlorid in 1,2-Dichlorethan	153
2.2.	Umsetzung von Naphthalin und Bernsteinsäure-anhydrid in 1,2-Dichlorethan	154
2.3.	Umsetzung von Naphthalin und Bernsteinsäure-anhydrid in Chlorbenzol	155
3.	4-Oxo-4-[1]naphthyl-buttersäure <u>83</u> aus 1-Acetylnaphthalin	155
4.	4-Oxo-4-(4-methyl-[1]naphthyl)-buttersäure (<u>28</u>)	157
5.	4-[1]Naphthyl-buttersäure (<u>84</u>)	157
6.	4-[2]Naphthyl-buttersäure (<u>86</u>)	158
7.	4-(4-Methyl-[1]Naphthyl)-buttersäure (<u>78</u>)	158
8.	4-[1]Naphthyl-buttersäure <u>84</u> aus 2-[1]Naphthylethanol	159
8.1.	2-[1]Naphthyl-ethanol (<u>134</u>)	159
8.2.	1-(2-Bromethyl)-Naphthalin (<u>135</u>)	159
8.3.	4-[1]Naphthylbuttersäure aus 1-(2-Bromethyl)-naphthalin <u>135</u>	159
III.	Phenanthrenone und 1,1'-Biphenanthryle	160
1.	3,4-Dihydro-2H-phenanthren-1-on (<u>63</u>)	160
2.	1,2-Dihydro-3H-phenanthren-4-on (<u>87</u>)	160
3.	3,4-Dihydro-9-methyl-2H-phenanthren-1-on (<u>50</u>)	160
4.	3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl (<u>64</u>)	161
5.	3,3',4,4'-Tetrahydro-9,9'-dimethyl-1,1'-biphenanthryl (<u>51a</u>)	161
IV.	Darstellung des Anthracen-1-carbaldehyds	162
1.	9,10-Anthrachinon-1-carbonsäure (<u>103</u>)	163
2.	Anthracen-1-carbonsäure (<u>104</u>)	163
3.	1-Hydroxymethyl-anthracen (<u>105</u>)	163
4.	Anthracen-1-carbaldehyd (<u>106</u>)	164
V.	Darstellung von 1,4-Bis-brommethyl-anthracen und 5,8-Bis-chlormethyl-tetralin	164
1.	2-(2,5-Dimethyl-benzoyl)-benzoesäure (<u>96</u>)	164

2.	1,4-Dimethyl-9,10-anthrachinon (<u>97</u>)	165
3.1.	4-Methyl-9,10-anthrachinon-1-carbonsäure (<u>98</u>)	165
3.2.	9,10-Anthrachinon-1,4-dicarbonssäure (<u>99</u>)	165
4.	Weitere Darstellungen von <u>99</u>	166
4.1.	Durch Oxidation von <u>97</u> mit Salpetersäure	166
4.2.	Durch Oxidation von <u>97</u> mit Braunstein	166
5.	Anthracen-1,4-dicarbonssäure (<u>100</u>)	166
6.	1,4-Bis-hydroxymethyl-anthracen (<u>101</u>)	166
7.	1,4-Bis-brommethyl-anthracen (<u>102</u>)	167
8.	5,8-Bis-chlormethyl-tetralin (<u>107</u>)	167

VI.

Chinone

1.1.	Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl mit 1,4-Benzochinon	168
1.2.	Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetrahydro-9,9'-dimethyl-1,1'-biphenanthryl mit 1,4-Benzochinon	169
2.1.	Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl mit 1,4-Naphthochinon	170
2.2.	Dehydrierung von <u>66a</u> zu Benzo[b]phenanthro[2,1-f]picen-15,20-chinon (<u>66b</u>)	171
3.1.	Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl mit 1,4-Anthrachinon	172
3.2.	13,14-Dihydronaphtho[2,3-b]phenanthro[2,1-f]picen-15,20-chinon (<u>67c</u>)	172
4.	Umsetzung des Chinongemisches <u>65a</u> , <u>65b</u> und <u>65c</u> mit 1-Vinylnaphthalin	173
5.	13,14,16,17,18,19,20,21,22,23-Decahydrodiphenanthro-[1,2-j;9,10-n]picen-15,25-chinon (<u>69c1</u>)	174

VII.

Perylene

1.	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reduktion von Chinonen zu Kohlenwasserstoffen mit Lithiumalanat/Bortrifluorid-etherat und deren Dehydrierung/Cyclisierung mit Kupfer	175
2.	Dibenzo[b,n]naphtho[1,2,3,4-ghi]perylene (<u>52</u>)	175
3.	Benzo[vwx]phenanthro[10,10a,1,2-ijk]hexaphen (<u>53</u>) ("Anthra[1,2,3,4-ghi]dibenzo[b,n]perylene")	177

4.	Dibenzo[p,vwx]phenanthro[10,10a,1,2-ijk]hexaphen (<u>54</u>) ("Dibenzo[b,n]tetraceno[1,2,3,4-ghi]perylene")	177
5.	Benzo[vwx]naphtho[1,2-o]phenanthro[10,10a,1,2-hij]- hexaphen (<u>55</u>) ("Dibenzo[b,n]benzo[2,3]chryseno[8,9,10,11- ghi]perylene")	178
6.	Tribenzo[o,q,vwx]phenanthro[9,8a,8,7-hij]hexaphen (<u>56</u>) ("Dibenzo[b,n]dibenz[1,2;3,4]anthra[6,7,8,9-ghi]perylene")	179
7.	Tribenzo[b,ghi,n]perylene <u>35</u>	179
8.	Reduktion und Dehydrierung/Cyclisierung des Chinon- gemisches <u>77a</u> und <u>77b</u>	180

VIII.

Dicarbonsäure-anhydride		
1.	Tribenzo[a,g,m]coronen-5,6-dicarbonsäure-anhydrid (<u>112</u>)	181
2.	Dibenzo[a,g]naphtho[2,3-m]coronen-5,6-dicarbonsäure- anhydrid (<u>114</u>)	181
3.	Anthra[2,3-m]dibenzo[a,g]coronen-5,6-dicarbonsäure- anhydrid (<u>116</u>)	183
4.	Dibenzo[a,g]chryseno[2,3-m]coronen-5,6-dicarbonsäure- anhydrid (<u>117</u>)	184
5.	Dibenzo[a,g]triphenyleno[2,3-m]coronen-5,6-dicarbonsäure- anhydrid (<u>118</u>)	185
6.	13,14,17,18-Tetrahydrophenanthro[1,2-a]chrysen-15,16- dicarbonsäure-anhydrid (<u>120</u>)	186

IX.

Coronene		
1.	Tribenzo[a,g,m]coronen <u>21</u>	186
2.	Dibenzo[a,g]naphtho[2,3-m]coronen (<u>22</u>)	187
3.	Anthra[2,3-m]dibenzo[a,g]coronen (<u>23</u>)	188
4.	Dibenzo[a,g]chryseno[2,3-m]coronen (<u>24</u>)	188
5.	Dibenzo[a,g]triphenyleno[2,3-m]coronen (<u>25</u>)	189

X.

Wittig-Reaktionen und Photodehydrocyclisierungen		
1.	1,2,3,4-Tetrahydro-5,8-naphthylen-dimethyl-bis-triphenyl- phosphonium-chlorid (<u>108</u>)	190
2.	1,4-Anthrylen-dimethyl-bis-triphenylphosphonium-dibro- mid (<u>109</u>)	190

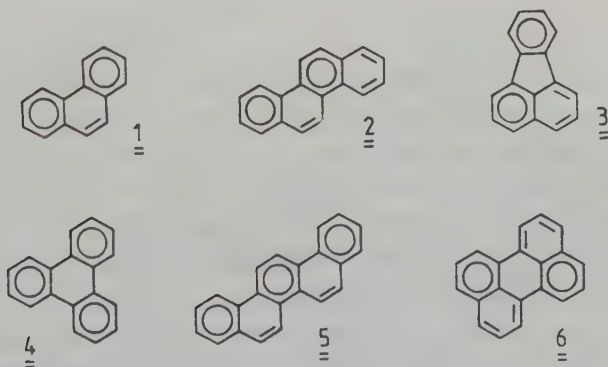
3.	5,8-Bis-(β -[1]naphthyl-vinyl)-tetralin (<u>70</u>)	190
4.	5,8-Bis-(β -[1]anthryl-vinyl)-tetralin (<u>72</u>)	191
5.	1,4-Bis-(β -[1]anthryl-vinyl)-anthracen (<u>73</u>)	192
6.	Photodehydrocyclisierung von 5,8-Bis-(β -[1]naphthyl-vinyl)-tetralin <u>70</u>	193
7.	Photodehydrocyclisierung von 5,8-Bis-(β -[1]anthryl-vinyl)-tetralin <u>72</u>	193
8.	Photodehydrocyclisierung von 1,4-Bis-(β -[1]anthryl-vinyl)-anthracen <u>73</u>	194
Anhang		
1.1.	Die "50%-Regel" und Ausnahmen	195
1.2.	Zur Berechnung der Zahl der Kekulé-Strukturen	198
2.	Erweiterte Clar-Theorie der Diels-Alder-Reaktion	201
Zusammenfassung		204
Literaturverzeichnis		206

1. Einleitung und Problemstellung

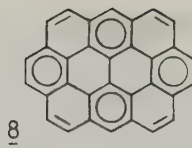
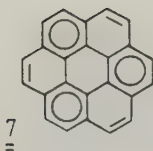
1.1. Zur Geschichte und Bedeutung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe

Die Bedeutung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe lag nach der Isolierung der niedersten Homologen Naphthalin (Kidd¹, 1819) und Anthracen (Dumas und Laurant², 1832) aus dem Steinkohlenteer zunächst in der Darstellung von deren zahlreichen Derivaten, die als Farbstoffe oder als Zwischenprodukte zur Farbstoffherstellung dienten. Eingeleitet wurde diese Entwicklung von Graebe, der 1869 Alizarin, einen der wertvollsten damaligen Farbstoffe, als einen Abkömmling des Anthracens erkannte und synthetisch zugänglich machte³.

In der Folgezeit gelang auch die noch heute wichtige Gewinnung der beiden alternierenden Kohlenwasserstoffe Phenanthren (1)⁴ und Chrysen (2)⁵ sowie des nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffs Fluoranthen (3)⁶ aus dem Steinkohlenteer. Die weitere Liste der bis heute darin nachgewiesenen Aromaten ist lang⁷, erwähnt seien Triphenylen (4)⁸ und Picen (5)⁹, die bis vor kurzem im halbbtechnischen Maßstab gewonnen wurden, sowie Perylen (6)¹⁰.

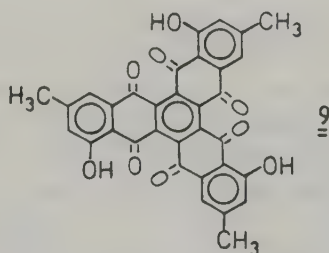


Auch in den hochsiedenden, gecrackten und ungecrackten Fraktionen des Erdöls wurden in neuerer Zeit hochkondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe nachgewiesen, unter anderem Vertreter der Perylen-6¹¹-, Coronen-7^{11b}- und sogar der Ovalen-8¹²-Reihe. Als Katalysatorgifte spielen diese großen, schwerflüchtigen Polycyclen eine unerwünschte Rolle in der Technik.

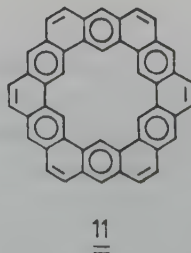
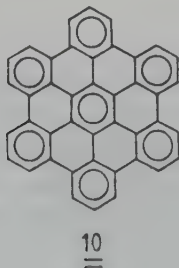


Hochkondensierte Aromaten sind mit hoher Wahrscheinlichkeit Bestandteile des interstellaren Staubs^{13,14}.

Derivate großer polycyclischer Aromaten sind bei den Naturstoffen anzutreffen, so z.B. das Xylospirin (9)¹⁵, ein Derivat des Trinaphthylens. Ihre Oberführung in den Grundkohlenwasserstoff ist für die Strukturaufklärung auch heute noch von Bedeutung.



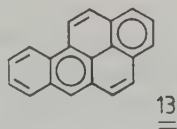
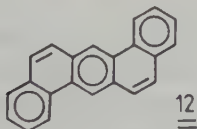
Synthetisch ist eine sehr große Anzahl von Vertretern dieser Verbindungsklasse zugänglich geworden; erwähnt seien als eine der ältesten nicht-pyrolytischen Methoden die Synthese des Phenanthrens durch Pschorr¹⁶, die zahllosen Synthesen von Clar und Mitarb. (unter anderen die des Ovalens 8¹⁷ und des Perihexabenzocoronens (10)¹⁸, die Synthesen der Helicene¹⁹ durch Martin und Mitarb. auf photochemischem Weg und jüngst die Synthese des Kekuléns (11)²⁰ durch Staab und Diederich.



Sicher ließe sich ein großer Teil der synthetisch gewonnenen Aromaten auch aus dem Steinkohlenteer isolieren. Der Aufwand zur Abtrennung einer einzelnen Verbindung im präparativen Maßstab ist aber meist so groß²¹, daß eine gezielte Synthese ökonomischer ist; diese ermöglicht nun in Umkehrung der ursprünglichen Verhältnisse einen analytischen Nachweis der Verbindung im Steinkohlenteer oder einem ähnlichen Gemisch.

Das Interesse an der Chemie der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe verlagerte sich von der Farbstoffchemie auf Reaktivitätsstudien, vor allem auf die Untersuchung des Mechanismus¹ und der Regioselektivität der elektrophilen aromatischen Substitution²². In neuerer Zeit wurden unter anderem die Diels-Alder-Reaktivität²³ und die photochemische Reaktivität in Hinblick auf die Dehydrophotocyclisierungsreaktion²⁴ näher studiert.

Starkes Interesse findet auch die Reaktivität polycyclischer Aromaten in Bezug auf ihren Metabolismus, der eng mit der Carcinogenese einiger ihrer Vertreter zusammenhängt²⁵. Dibenz[a,h]anthracen (12)²⁶ und Benz[a]pyren (13)¹⁰ waren die ersten bekannten Carcinogene²⁷.



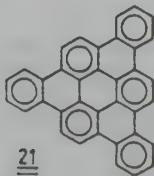
Die physikalischen Eigenschaften der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe sind im Rahmen der Strukturaufklärung und als eigenständiges Gebiet nach wie vor Gegenstand vieler Untersuchungen. Dazu gehören in erster Linie die UV-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Spektroskopie, die Photoelektronen-(PE-), IR- und Massenspektroskopie sowie die Röntgenstrukturanalyse. Durch die Fourier-Transform-Technik sind auch die ¹H-NMR-Spektren sehr größer und damit schwerlöslicher Aromaten zugänglich geworden²⁸. Triplett-Triplett-Absorptionsspektroskopie²⁹, Zwei-Photonen-Spektroskopie³⁰, Radikal-Kationen-Spektroskopie³¹, die Optische Detektion der Magnetischen Resonanz (ODMR)³², Magnetische Suszeptibilität³³, Leitfähigkeit und Photoleitfähigkeit von Grundkörpern³⁴ und Radikal-Anionen³⁵ und ESR-Spektroskopie³⁶ sind weitere Gebiete von Interesse.

Theoretische Betrachtungen qualitativer und quantitativer Art sind vor allem im Fall der benzoiden alternierenden aromatischen Kohlenwasserstoffe oft sehr erfolgreich in der Erklärung und Vorhersage physikalischer und chemischer Eigenschaften (die anhaltende Diskussion über das Aromatizitätsproblem bei nichtbenzoiden mono- oder polycyclischen Verbindungen mit wechselwirkenden π -Systemen sei nur am Rande erwähnt³⁷). Sowohl die Methoden der Molecular-Orbital(MO)-Theorie, insbesondere natürlich der Hückel-MO(HMO)-Theorie³⁸, als auch die Methoden der Valence-Bond(VB)- und Resonanz-Theorie, so zum Beispiel die quantitativ auswertbare Herndon'sche Methode des Structure-Counts³⁹, sind je nach Problemstellung geeignet für die Erstellung einer Korrelation zwischen Theorie und Experiment.

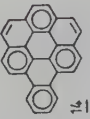
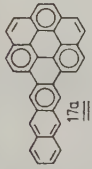
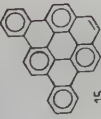
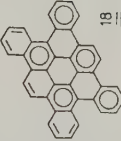
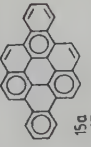
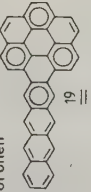
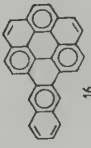
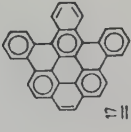
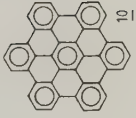
1.2. Coronene

Coronen 2 wurde 1932 erstmals von Scholl und Meyer synthetisiert⁴⁰. Wenig später fiel es in großen Mengen als Nebenprodukt der Kohlehydrierung an⁴¹. Es ist u.a. im Steinkohlenteer⁴², in Fossilien⁴³ und in rohem Erdöl¹¹ nachgewiesen worden. Seine außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften erweckten großes Interesse⁴⁴. Obschon nicht vollbenzoid (d.h. aus kondensierten Polyphenylen bestehend wie z.B. Perihexabenzocoronene 10), verhält es sich wie diese Kohlenwasserstoffe; es löst sich beispielsweise nicht in kalter konzentrierter Schwefelsäure⁴⁵. Sein UV-Spektrum weist wie das des Benzols als Folge seiner D_{6h} -Symmetrie die schwache α -Bande mit sehr ausgeprägter Feinstruktur als längstwellige Bande auf, die Lebensdauer der Phosphoreszenz bei -196°C in Ethanol beträgt stattliche 9.4 sec.⁴⁶

Eine ganze Reihe anellierter Coronene ist synthetisiert worden. Tab. 1 gibt einen Überblick. Verbindungen der Molmasse 350 (14), 400 (15, 15a und 16) sowie 450 (17 und 17a) wurden massenspektroskopisch als unerwünschte Nebenprodukte beim katalytischen Cracken von Erdöl nachgewiesen¹². 17 und 17a sind nur zwei der denkbaren isomeren Coronene der Molmasse 450, ein anderes wäre das vollbenzoide Tribenzo[a,g,m]coronene 21 mit D_{3h} -Symmetrie,



Tab. 1: Namen, Strukturformeln und Molmassen der bisher bekannten anellierten Coronene.

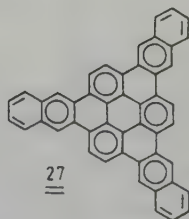
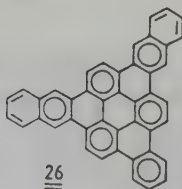
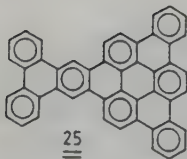
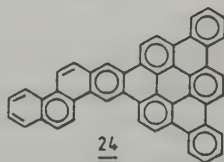
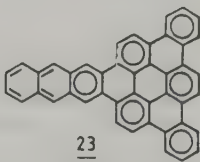
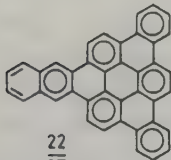
Name	Strukturformel	Molmasse	Lit.	Name	Strukturformel	Molmasse	Lit.
Benzo[a]coronen	 14	350	50	Anthra[2,3-a]coronen	 17a	450	53
Dibenzo[a,g]coronen	 15	400	50b	Tetrabenzo[a,g,i,p]coronen	 18	500	54
Dibenzo[a,j]coronen	 15a	400	51	Tetraceno[2,3-a]coronen	 19	500	55
Naphtho[2,3-a]coronen	 16	400	50a	Hexabenzo[a,d,g,i,m,p]-coronen	 20	600	56
Tribenzo[a,d,g]coronen	 17	450	52	Hexabenzo[bc,ef,hi,kl,no,qr]-coronen (Perihexabenzocoronen)	 10	522	18a,b

das in Folge seiner besonderen Topologie schon Gegenstand theoretischer Betrachtungen war⁴⁸. Da 21 das stabilste dieser Isomeren sein sollte (s. Kap. 2.1.3.), ist es sehr wahrscheinlich unter den Crack-Produkten zu finden. Identifiziert werden konnte es jedoch nicht, da bislang seine Darstellung nicht vorlag, sowenig wie die anderer [a,g,m]-anellierter Coronene.

1.3. Problemstellung

Diese Lücke sollte - auf eine ursprüngliche Anregung von Clar⁴⁹ - mit vorliegender Arbeit geschlossen werden.

Ein synthetischer Zugang zu Tribenzo[a,g,m]coronen und möglichst auch zu höheren Homologen wie 22, 23, 24 und 25 sollte gefunden werden. Nach einem Weg für die Darstellung der beiden Coronene 26 und 27 sollte ebenfalls gesucht werden.



Auf die Synthesepanung dieser Coronene wird ausführlich in Kap. II eingegangen.

Motivation für das Synthesevorhaben war die Erwartung interessanter spektroskopischer Eigenschaften dieser Polycyclen.

Für Photoelektronen-, Ultraviolett- und Fluoreszenzspektren besteht im Fall der alternierenden polycyclischen Kohlenwasserstoffe nach Arbeiten von Schmidt^{57,58,59} eine gute Korrelierbarkeit mit den Orbitalenergien einer modifizierten HMO-Rechnung. Diese sagt für die Coronene 21 und 22 entartete 1. und 2. Ionisationspotentiale voraus, für alle anderen (mit Ausnahme von 23) kleine Differenzen der ersten beiden Ionisationspotentiale, was zur Folge hat, daß die intensitätsschwache α -Bande die längstwellige Bande im UV-Spektren sein sollte^{57,58}. Voraussagen über die ungefähre Lage der α - sowie der p-, β - und β' -Bande wurden gemacht und sollten am Experiment überprüft werden.

Das Vorliegen der α -Bande als längstwelliger UV-Bande ist bei kondensierten Aromaten Voraussetzung für eine langlebige Phosphoreszenz⁵⁸. Der energetische Abstand zwischen dem untersten Triplet-Niveau und mit ihm korrelierendem O-O Übergang der p-Bande ist nach bisheriger Erkenntnis nur eine Funktion der Molekülgröße^{58,60}. Die Phosphoreszenz-Spektren der geplanten Coronene sollten diesen Zusammenhang bestätigen. Die Korrelation der Phosphoreszenz-Halbwertszeiten mit anderen Molekülparametern ist nach wie vor problematisch⁶¹. Nach unabhängigen Kriterien von Clar und Schmidt sollten zumindest die Coronene 21 und 25 relativ lange Halbwertszeiten besitzen^{58,62}.

Von der Triplet-Triplett-Absorptionsspektroskopie und dem optischen Verhalten in fester Matrix bei Raumtemperatur wurde erhofft, daß sie weiteren Aufschluß geben werden über die nur unvollständig bekannten Voraussetzungen für das Auftreten von Photochromie im sichtbaren Bereich. Diese tritt in fester Matrix bei einigen großen Polycyclen im Triplet-Zustand durch Absorption eines zweiten Photons auf^{58,63}; sie könnte unter Umständen von technischen Interesse sein.

Auf die spektroskopischen Fragestellungen wird in Kap. 7 noch einmal ausführlich eingegangen.

2. Synthesestrategien

2.1. Qualitative und quantitative theoretische Betrachtungen

Für die Syntheseplanung hochkondensierter aromatischer Systeme ist eine Abschätzung der Reaktivität der geplanten aromatischen Subsysteme erforderlich (wenn im Folgenden von kondensierten Aromaten die Rede ist, so sind damit immer alternierende polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe gemeint). Die drei wichtigsten Reaktionstypen, die hierbei auftreten, sind die elektrophile aromatische Substitution, die Diels-Alder-Reaktion und electrocyclic Reaktionen (photochemische oder thermische).

2.1.1. Die elektrophile aromatische Substitution

Vorhersagen über den Angriffsort des Elektrophils bei kinetisch kontrollierten Substitutionsreaktionen kondensierter Kohlenwasserstoffe sind in beschränktem Maße durch die Berechnung der Freien Valenzen oder der Lokalisierungsenergie möglich, wobei das Zentrum mit der größten Freien Valenz bzw. der kleinsten Lokalisierungsenergie der Angriffsort des Elektrophils sein soll⁶⁴. Die beobachtete Regioselektivität gehorcht jedoch sehr oft dieser Regel nicht; Lösungsmittel, Temperatur und Art des Elektrophils spielen eine große, nicht immer vorhersagbare Rolle für die Orientierung des Substituenten, was im Falle des Naphthalins besonders eingehend untersucht worden ist⁶⁵. Der Angriffsort der Friedel-Crafts-Acylierung an letzterem war für die vorliegende Arbeit von Bedeutung, in Kap. 4.1.1. wird näher darauf eingegangen.

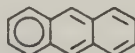
2.1.2. Die Diels-Alder-Reaktion

Schmidt und Biermann haben kürzlich an über hundert polycyclischen Aromaten gezeigt²³, daß sich die Geschwindigkeiten und Regioselektivitäten der endogenen Diels-Alder-Reaktion (das ist diejenige, bei der sich das Ringsystem verzweigt) mit mehreren theoretischen Reaktionsindices korrelieren läßt. Dabei leistet das einfache qualitative Clar'sche Sextett-Konzept⁴⁵ Erstaunliches: Geschwindigkeitstrends innerhalb homologer Reihen und Regioselektivität werden richtig vorhergesagt. Das gilt auch für die exogene Diels-Alder-Reaktion (diejenige, bei der das Ringsystem vergrößert wird), für die allerdings weit weniger Daten vorliegen. Somit ist die Abschätzung der Dien-Reaktivität eines aromatischen Zwischenproduktes mit Bleistift und Papier möglich. Einige Beispiele, denen eine Zusammenfassung der hierfür benötigten Clar'schen Regeln vorausgeht, sollen dies erläutern.

2.1.3. Das Clar'sche-Sextett Konzept

Regel 1: Sechs π -Elektronen in einem benzoiden Rest eines polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs werden durch einen Kreis symbolisiert (das "aromatische Sextett"⁶⁶). Reste, die kein vollständiges Sextett aufweisen, müssen eine Kekulé-Struktur besitzen und werden mit Doppelbindungen versehen.

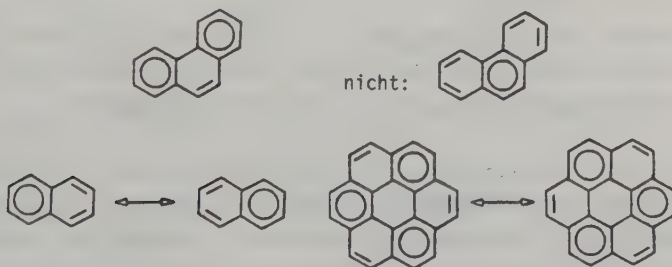
z. B.



aber nicht:

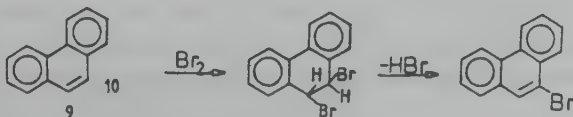


Regel 2: Ein gegebener Polycyclus wird mit der maximalen Anzahl von Sextetten (= Kreisen) versehen. Gibt es mehrere Grenzstrukturen mit maximaler Sextettzahl, sind diese gleichwertig. Diese Formeln heißen Clar-Formeln; sie beinhalten in den meisten Fällen mehr als die Hälfte aller Kekulé-Strukturen (Näheres dazu im Anhang Kap. 1)

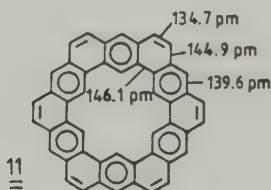


Regel 3: Mit der Schreibweise von Regel 2 kann der En-, Dien- oder aromatische Charakter eines benzoiden Restes abgeschätzt werden.

Die Clar'sche Schreibweise von Phenanthren impliziert beispielsweise einen Doppelbindungscharakter im mittleren Ring. Tatsächlich wird Brom in 9,10-Position unter anschließender Bromwasserstoffabspaltung addiert.



Die Röntgenstrukturanalyse des Kekulëns 11 ergab Bindungslängen²⁸, die mit der lokalisierten Schreibweise nach Clar in voller Übereinstimmung stehen.



Regel 4: Von zwei isomeren polycyclischen Aromaten ist derjenige mit der größeren Sextett-Zahl der stabilere und unreaktivere.

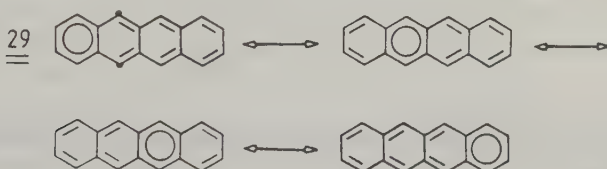
Als Beispiel soll die Reihe Tetracen (29), Benz a anthracen (30), Chrysen 2 und Triphenylen 4 dienen. Letzteres gehört zur bereits mehrfach erwähnten Reihe der vollbenzoiden aromatischen Kohlenwasserstoffe, den stabilsten und inertesten Vertretern der ganzen Klasse. In Tab. 2 sind die Clar-Formeln, die Bildungsenthalpien H_f° ₂₉₈⁶⁷ und die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der endogenen Maleinsäure-anhydrid(MSA)-Addition (k_2) sowie derer Angriffspunkte⁵⁵ angegeben bzw. mit Punkten markiert.

Anhand einiger präparativ interessanter Beispiele wird die Nützlichkeit der Clar'schen Sextett-Schreibweise im Vergleich mit einer willkürlich herausgegriffenen Kekulë-Formel für die Vorhersage der exogenen Diels-Alder-Reaktion unmittelbar einleuchtend. Soweit bekannt sind die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung (k_2) der MSA-Addition⁵⁵ angegeben. Wichtig ist, daß die exogene Diels-Alder-Reaktion auch bei relativ kleinen Geschwindigkeitskonstanten in präparativ brauchbaren Ausbeuten verläuft, wenn das Primäraddukt mit einem Dehydrierungsmittel (meist Chloranil) abgefangen wird. Nach Decarboxylierung erhält man den um zwei Kohlenstoffatome größeren Kohlenwasserstoff.

Dibenzo[b,k]perylen (31) besitzt nach der in diesem Fall eindeutigen Clar'schen Schreibweise an den mit Punkten markierten Positionen den Dien-Charakter eines Vinylbenzols, die Geschwindigkeitskonstante der MSA-Addition

Tab. 2: Clar'sche Sextett-Formeln, Bildungsenthalpien H_{f298}° und Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Maleinsäure-anhydrid-Addition (k_2) der Isomeren Tetracen, Benz[a]anthracen, Chrysen und Triphenylen. Angriffsorte des Maleinsäure-anhydrid sind mit Punkten gekennzeichnet:

1. Tetracen (Naphtacen)



H_{f298}° : 67.8 kcal/mol

k_2 : $47 \cdot 100 \cdot 10^6$ l/molsec

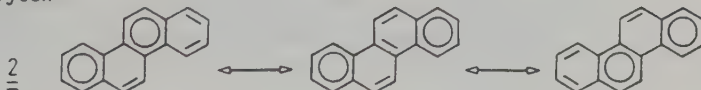
2. Benz[a]anthracen (Tetraphen)



H_{f298}° : 66.0 kcal/mol

k_2 : $136 \cdot 10^6$ l/molsec

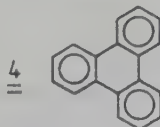
3. Chrysen



H_{f298}° : 62.8 kcal/mol

k_2 : unmeßbar klein

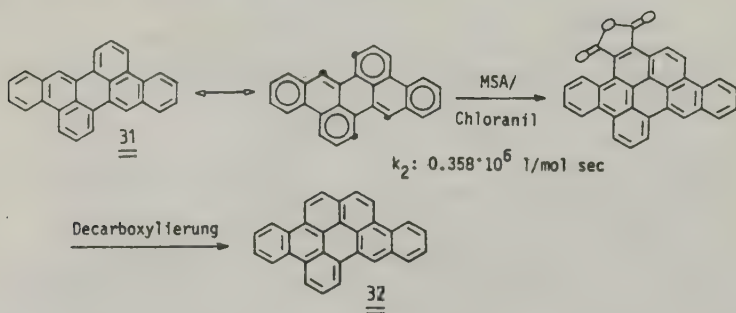
4. Triphenylen



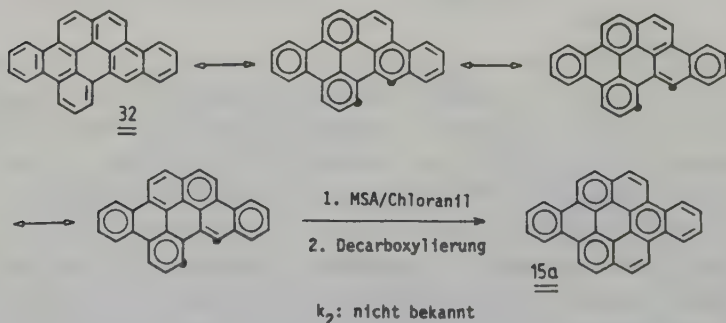
H_{f298}° : 61.9 kcal/mol

k_2 : unmeßbar klein

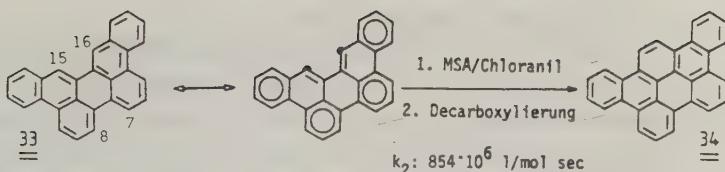
ist klein. Bei erhöhter Temperatur verläuft die Umsetzung mit MSA in Gegenwart von Chloranil jedoch glatt⁶⁸.



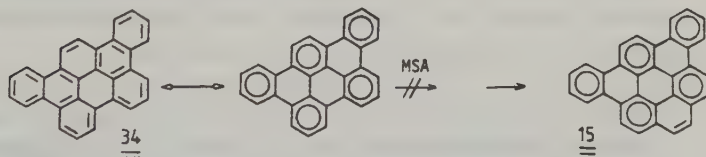
Tribenzo[b,k,mno]perylene (32) besitzt drei Grenzstrukturen mit maximaler Sextett-Zahl, zwei davon mit Vinylbenzol-Charakter an den markierten Positionen. Die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung der MSA-Addition ist nicht bekannt, sollte aber noch kleiner sein als im vorigen Beispiel. Die Reaktivität ist ausreichend für die präparative Umsetzung mit MSA in Gegenwart von Chloranil bei erhöhter Temperatur, als Decarboxylierungsprodukt erhält man Dibenzo[a,j]coronen 15a^{51a}.



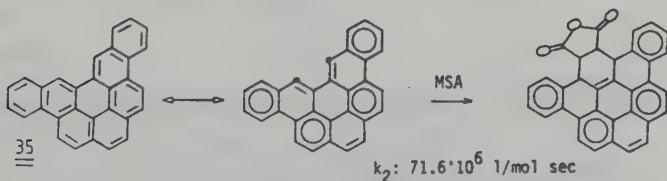
Aus einer beliebigen Kekulé-Formel des Dibenzo[b,n]perylene (33) geht nicht hervor, ob die Position 7 und 8 oder die Position 15 und 16 die reaktiveren sind. Die Formel mit maximaler Sextett-Zahl weist die Positione



15 und 16 als solche mit Butadien-Charakter aus. Das Reaktionsprodukt nach MSA-Addition unter Dehydrierung und folgender Decarboxylierung ist Tribenzo[b,n,pqr]perylene (34)⁶⁹. Nach der angegebenen Kekulé-Formel wäre es eine denkbare Dien-Vorstufe zur Synthese von Dibenzo[a,g]coronen 15. Ein Blick auf die Sextett-Formel zeigt jedoch, daß hier ein völlig unreaktiver vollbenzoider Aromat vorliegt⁶⁹.



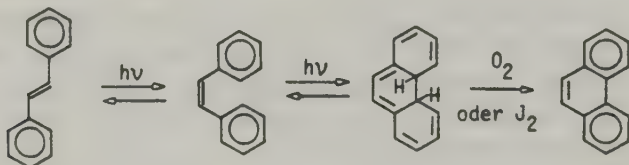
Das isomere Tribenzo[b,ghi,n]perylene (35)⁷⁰ wäre jedoch, wie die Sextett-Formel nahelegt, ein sehr geeigneter Vorläufer für 15, das auf diesem Weg allerdings noch nicht dargestellt wurde. Lediglich die relativ große Geschwindigkeitskonstante der MSA-Addition wurde bestimmt.



Ein Vorschlag zur Erweiterung des Clar'schen Sextett-Konzepts für die exogene Diels-Alder-Reaktion, der auch die Reaktivität von Benzo[ghi]perylene (45) erklären kann, findet sich im Anhang Kap. 2.

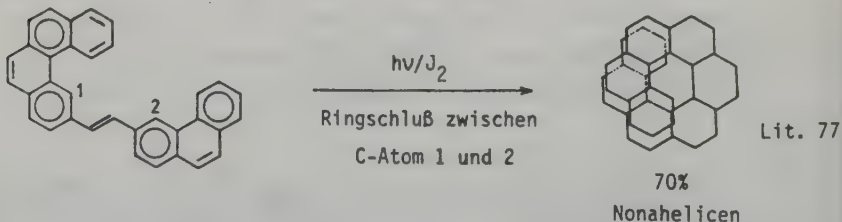
2.1.4 Elektrocyclische Reaktionen

Hier soll nur die für vorliegende Arbeit wichtige photochemische elektrocyclische Reaktion bei polycyclischen Aromaten besprochen werden, die sogenannte Dehydrophotocyclisierung. Die Reaktion wurde zum ersten Mal am Stilben beobachtet⁷¹. Cis- und trans-Stilben stehen im photochemischen Gleichgewicht, das cis-Stilben kann den Ring schließen zum Dihydrophenanthren.



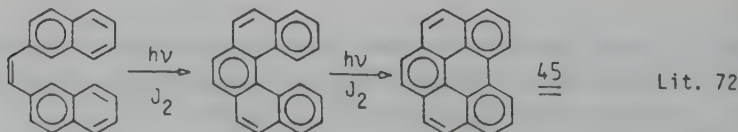
Durch Zugabe eines Oxidationsmittels (meist Luftsauerstoff mit katalytischen Mengen Iod oder Iod in stöchiometrischer Menge) entsteht ein polycyclisches aromatisches System.

Eine Vielzahl kondensierter Aromaten wurde in der Folgezeit mit dieser eleganten Methode synthetisiert, so auch die anders kaum zugänglichen Helicene. Das Ausgangsmaterial für die Reaktion ist in den meisten Fällen durch eine Wittig-Reaktion leicht erhältlich.

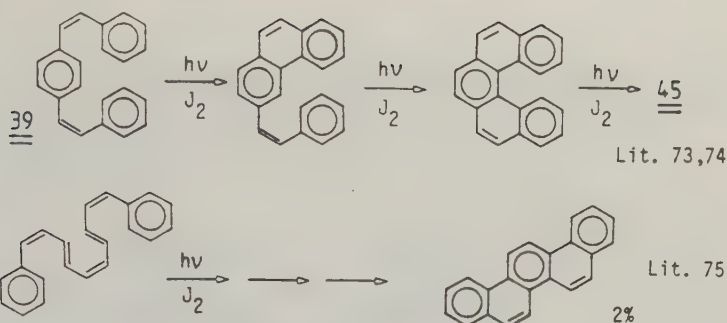


Auch über zwei- und dreifache Dehydrophotocyclisierungen wurde berichtet:

Zweifache Cyclisierung:



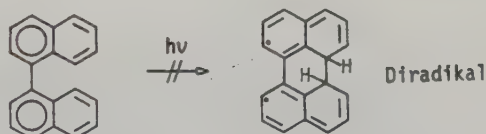
Dreifache Cyclisierungen:



Es wurden jedoch auch Fälle gefunden, bei denen die erwartete Dehydrophotocyclisierung nicht eintritt, bei vielen Systemen mit mehr als einer Reaktionsmöglichkeit fand der Ringschluß nur an einer Position statt. Daraufhin postulierten Laarhoven und Mitarb. drei Regeln für das Eintreten der Reaktion²⁴:

Regel 1: Die zentrale Bindung der Stilben-Einheit darf nicht in allen Kekulé-Strukturen eine Einfachbindung sein.

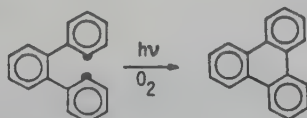
Beispiel:



Regel 2: Die Summe der freien Valenzen des ersten angeregten Zustands der am Ringschluß beteiligten Atome r (ΣF_r^* , wobei $\Sigma F_r^* = \sqrt{3} - \sum p_{rs}^*$, und p_{rs}^* die π -Bindungsordnung des ersten angeregten Zustands des Atoms r und seiner Nachbaratome s)⁷⁶ muß größer als 1 sein.

ΣF_r^* an den markierten Stellen

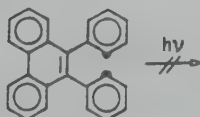
Beispiel 1:



1.028

Lit. 24,78

Beispiel 2:



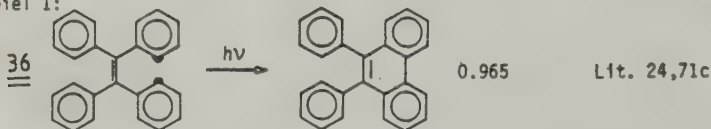
0.976

Lit. 24,71c

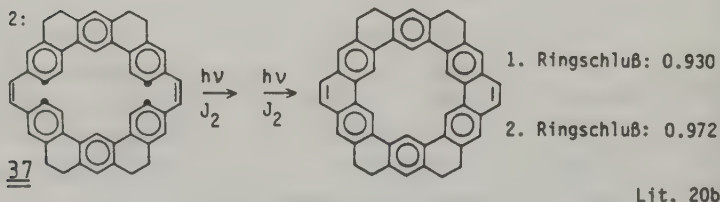
Zu dieser Regel gibt es jedoch Ausnahmen:

ΣF^* an den markierten Stellen

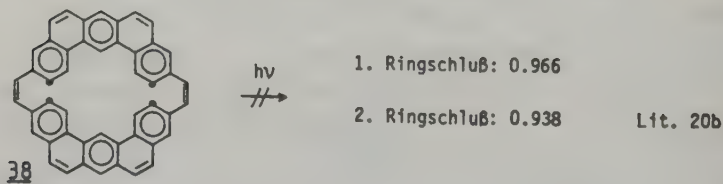
Beispiel 1:



Beispiel 2:



aber:

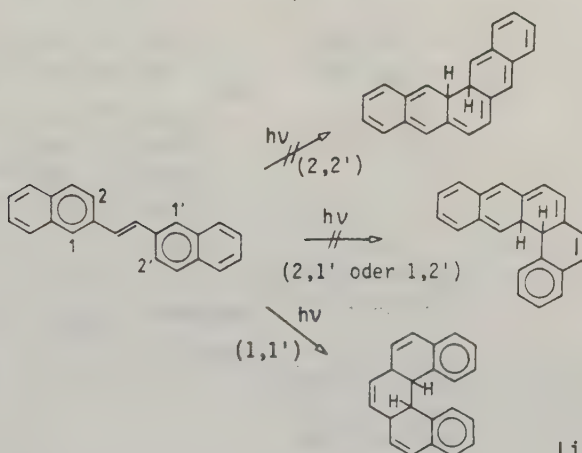


Laarhoven bemerkt, daß ein Entropiefaktor, der in der Summe der freien Valenzen nicht enthalten ist, für Ausnahmen wie 36 verantwortlich sein könnte. Staab und Diederich machten für das unterschiedliche Verhalten von 37 und 38 sterische Faktoren verantwortlich^{20b}. 37 besitzt ein flexibles Gerüst, nicht dagegen 38.

Als Ersatzkriterium für die Summe der freien Valenzen können die Lokalisierungsenergie⁷⁶ oder die Superdelokalisierbarkeit⁷⁶ eintreten. Der Wert der ersteren muß kleiner als 3.45, der Wert der letzteren kleiner als 1.44 sein, damit die Photoreaktion stattfindet.

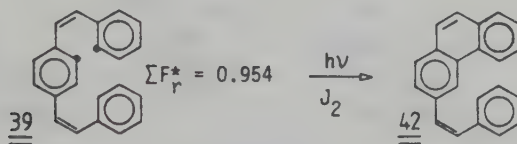
Regel 3: Bei Verbindungen, die auf verschiedene Weise cyclisieren können, wird die Dihydro-Komponente gebildet, die die größte Anzahl an aromatischen Sextetten aufweist (vgl. Kap. 2.1.3.).

Beispiel:



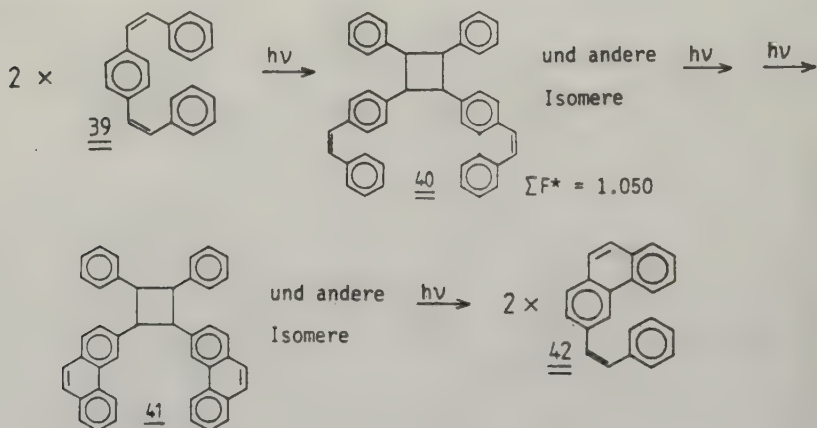
Die Ausnahmen zu Regel 2 demonstrieren, daß eine Vorhersage zur Photoaktivität einer Verbindung nicht immer möglich ist.

In diesem Zusammenhang sei auf die dreifache Dehydrophotocyclisierung des p-Distyrylbenzols (39) noch einmal näher eingegangen⁷⁴.

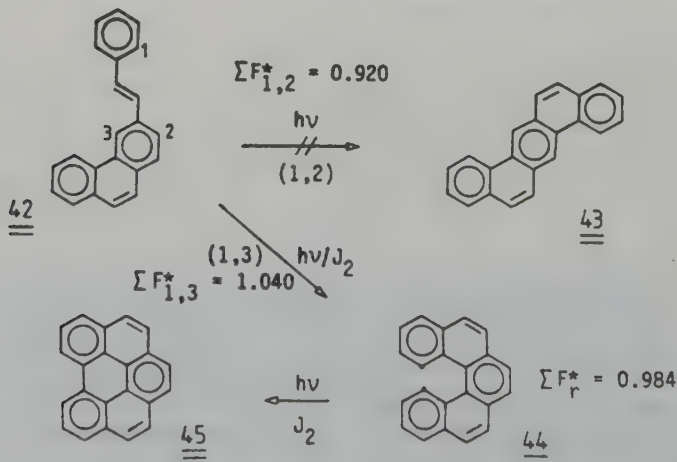


Die Summe der freien Valenzen an den markierten Positionen läßt vermuten, daß eine Photoreaktion zum 2-Styrylphenanthren nicht stattfindet. Dennoch wurde die Cyclisierung beobachtet. Laarhoven konnte zeigen, daß der erste Schritt aus einer intermolekularen $2\pi+2\pi$ Cycloaddition besteht. In den resultierenden Dimeren (z.B. 40) liegen zwei Stilben-Einheiten vor, deren

Ringschluß nach dem Kriterium der freien Valenzen erlaubt ist, und es bildet sich in Gegenwart von Luftsauerstoff oder Jod tatsächlich Diphenanthryldiphenylcyclobutane (z.B. 41), die in Gegenwart von UV-Licht im Gleichgewicht mit dem monomeren 2-Styrylphenanthren (42) vorliegen.



2-Styrylphenanthren hat zwei Möglichkeiten zum Ringschluß: entweder an den Positionen 1 und 2 zum Dibenz[a,h]anthracen (43) oder an den Positionen 1 und 3 zum Dibenz[c,g]phenanthren (44). Sowohl das Kriterium der freien



Valenzen als auch Regel 3 sagen den Ringschluß an den Positionen 1 und 3 voraus, wo er auch beobachtet wird. Das entstandene Dibenzo[c,g]phenanthren reagiert in Gegenwart von Iod, aber unter Sauerstoffausschluß weiter zum Benzo[ghi]perylen 45, obwohl die Hückel-Rechnung eine Summe der freien Valenzen kleiner als 1.000 ergibt, was Laarhoven verschweigt. Die Gesamtausbeute der Reaktion überschritt jedoch unter den verschiedensten Bedingungen nie 11.5% bzw. 10%^{73,74}.

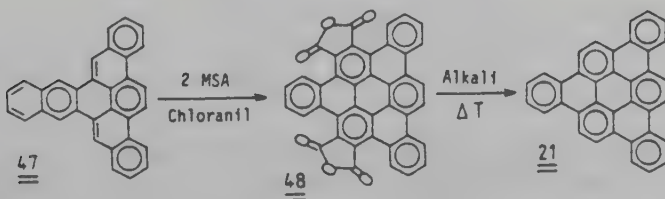
2.2. Synthesen bekannter Coronene

Eine Reihe von Darstellungen bekannter Coronene sind im Hinblick auf die Synthese [a,g,m]-anellierter Coronene von Interesse. In Schema 1 sind sie mit ihren wichtigsten Schritten aufgeführt; sie lassen sich in vier Gruppen unterteilen:

1. Aus einem [ghi]-anellierten Perylen durch MSA-Addition und anschließende Decarboxylierung (Synthesen IIIa, IIIb, Va, Vb, VIII, IXa und IXb in Schema 1).
2. Aus einem Pyren-artigen Vorläufer durch doppelte MSA-Addition und anschließende Decarboxylierung (Synthesen IV und VII in Schema 1).
3. Durch eine Trimerisierungsreaktion mit anschließender Dehydrierung/Cyclisierung (Synthese I in Schema 1).
4. Über eine Dimethylhelicen-Vorstufe unter Methylgruppen-Cyclisierung (Synthese II in Schema 1).

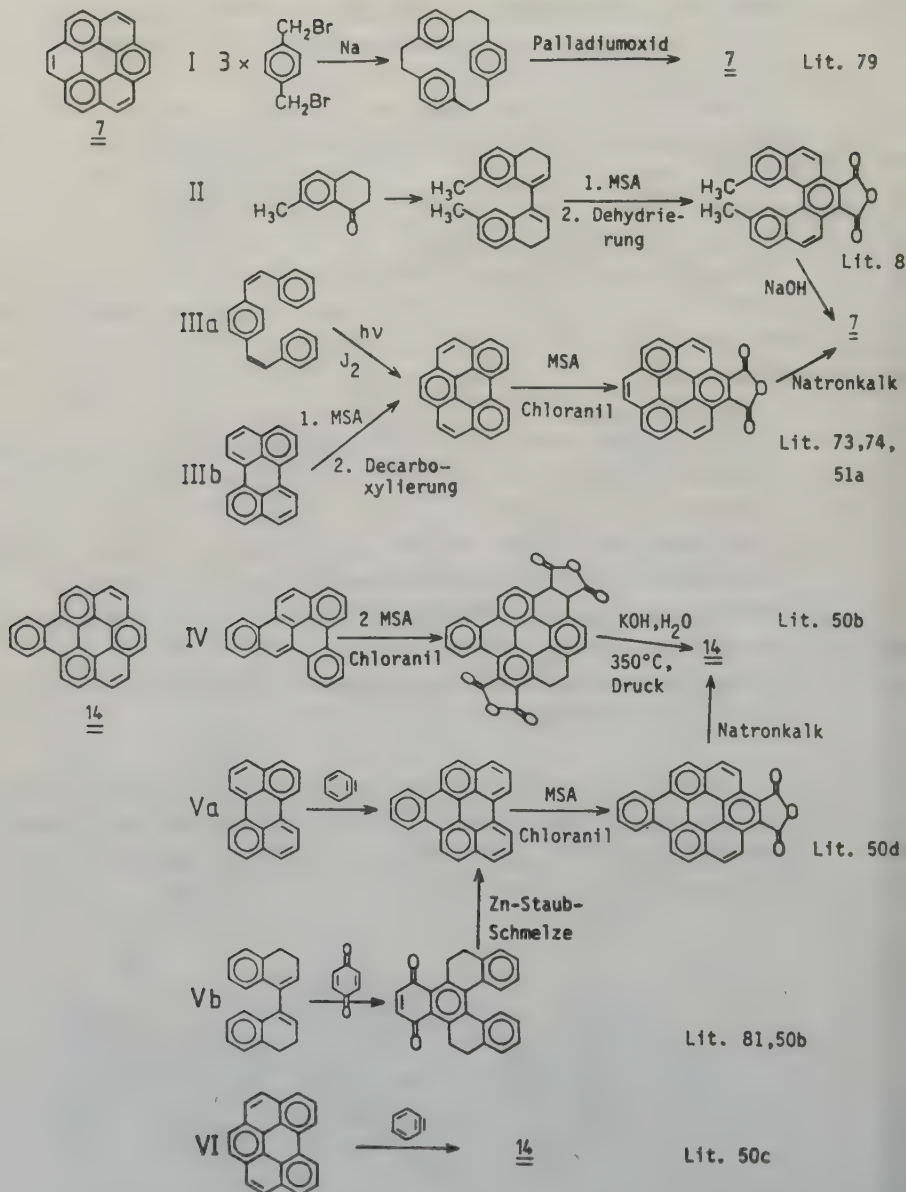
2.3. Die Clar'schen Überlegungen zur Synthese des Tribenzo[a,g,m]coronens

a) Clar und Ironside hatten bereits vor 1959 den Plan zur Synthese des Tribenzo[a,g,m]coronens 21 gefaßt⁸². Als Vorläufer wurde Anthra[1,2,3,4-ghi]picen (47) in Betracht gezogen.

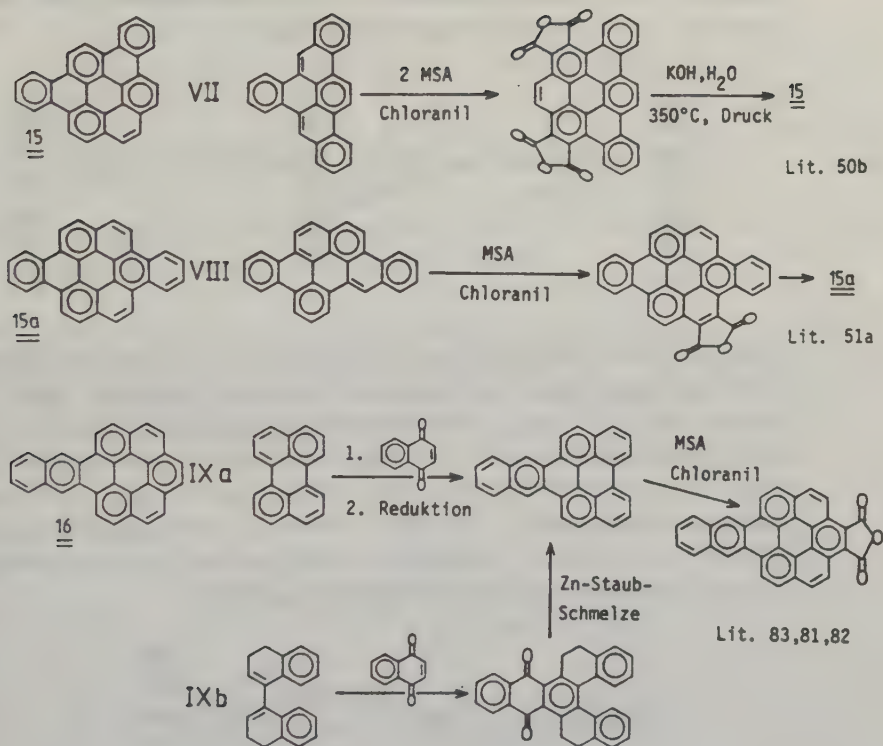


Schema 1

Synthesen einiger Coronene



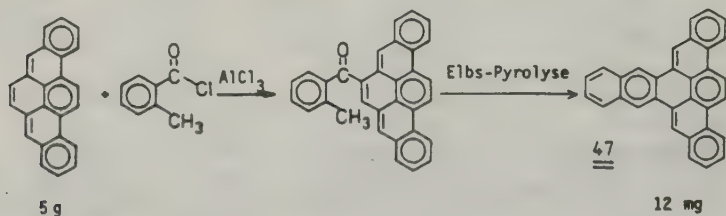
Schema 1 (Forts.)



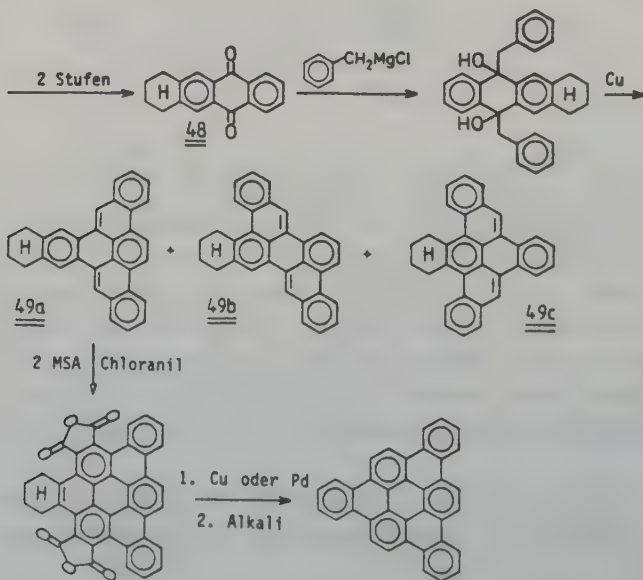
In Analogie zu den von ihnen durchgeführten Synthesen des Benzo[a]coronens und des Dibenzo[a,g]coronens (Nr. IV und VII in Schema 1) sollte daraus durch doppelte MSA-Addition Tribenzo[a,g,m]coron-5,6,19,20-tetracarbonsäure-anhydrid (48) hergestellt werden, das nach vierfacher Decarboxylierung das gewünschte Coronen liefern würde. Die Synthese von 47 gelang nach zwei vergeblichen Anläufen^{82,84} Clar und Stephen⁸⁵, allerdings in so geringer Menge, daß eine weitere Umsetzung nicht mehr möglich war.

Das relativ einfach zugängliche, aber hoch carcinogene Dibenzo[a,i]pyren (46)⁸⁶ wurde in einer Friedel-Crafts-Acylierung mit 2-Methylbenzoylchlorid

umgesetzt, und das Reaktionsprodukt einer Elbs-Pyrolyse unterzogen, was 47 in weniger als 1% Ausbeute bezogen auf 46 ergab.



b) Ein anderer Vorschlag Clars zur Synthese von Tribenzo[a,g,m]coronen beinhaltet das 13,14,15,16-Tetrahydroanthra[1,2,3,4-ghi]picen (49a) als Vorstufe, das aus 7,8,9,10-Tetrahydrotetracen-5,8-chinon (48) über eine doppelte Benzyladdition und anschließende Pyrolyse mit Kupferpulver entstehen sollte, allerdings neben seinen Isomeren 49b und 49c, von denen es abgetrennt werden müßte⁸⁷. Die weitere Umsetzung sollte völlig analog zur Synthese VII in Schema I verlaufen, nur müßte vor der Decarboxylierung mit Kupferpulver oder Palladium/Kohle dehydriert werden.



2.4. Eigene Syntheseplanung für [a,g,m]-anellierte Coronene

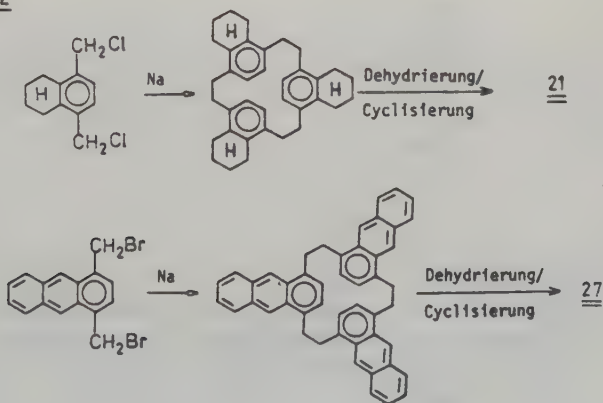
2.4.1. Zu den Clarschen Vorschlägen

Die von Clar eingeschlagenen bzw. vorgeschlagenen Wege erschienen mir beide nicht attraktiv. Der eine beinhaltet eine uneffektive Reaktion mit großen Mengen carcinogenen Ausgangsmaterials, der andere eine schwierige Trennung dreier isomerer Kohlenwasserstoffe; beide würden nur zur Synthese von Tribenzo[a,g,m] coronen 21 führen, zur Synthese höher [a,g,m]-anellierter Coronene wären sie nicht auszubauen. Deshalb suchte ich nach anderen Zugängen zu dieser Kohlenwasserstoffreihe.

2.4.2. Spezifische Synthesemöglichkeiten für Coronene mit D_{3h} -Symmetrie

Analog zur Coronen-Synthese I in Schema 1 sind Trimerisierungsreaktionen denkbar, die zum Kohlenstoffgerüst von Tribenzo[a,g,m] coronen 21 bzw. Trinaphtho[2,3-a;2,3-g;2,3-m] coronen (27) führen sollten (Schema 2).

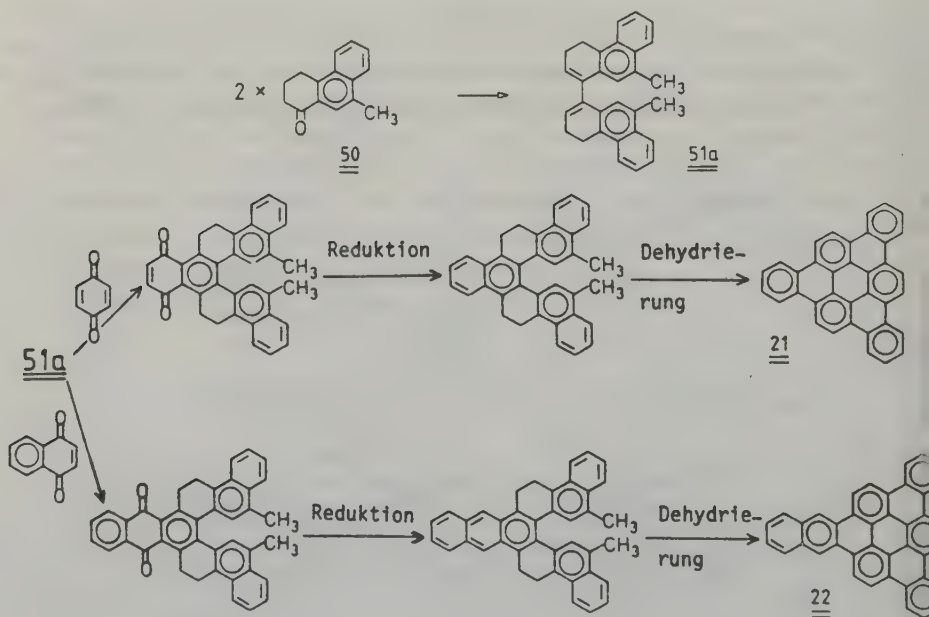
Schema 2



Die Ausbeuten ähnlicher Trimerisierungsreaktionen^{79,88} liegen jedoch alle unter 3%, und auch analoge Dehydrierungen/Cyclisierungen liefern in schlechter Ausbeute ein schwer zu trennendes Gemisch von teilhydrierten und voll aromatischen Polycyclen^{79,88a,b}, so daß dieser Weg ebenfalls nicht eingeschlagen wurde.

2.4.3. Syntheseroute über eine Methyl-Gruppen-Cyclisierung

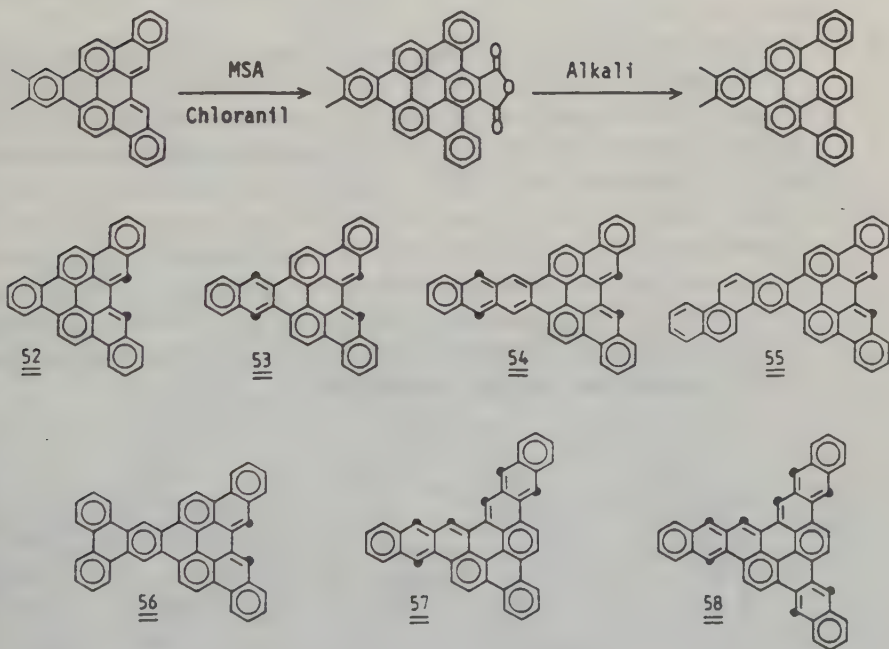
In Synthese II von Schema 1 kann 6-Methyl-tetralon durch 9-Methyl-2H-3,4-dihydrophenanthren-1-on (50), das sehr einfach in 3 Stufen hergestellt werden kann, und bei der Reaktion mit dessen Dimerisierungsprodukt 51a das Dienophil MSA durch Dienophile wie 1,4-Benzochinon oder 1,4-Naphthochinon (s. Synthesen Vb und IXb in Schema I) ersetzt werden. Nach Reduktion des entstandenen hochkondensierten Chinons mit anschließender Dehydrierung/Cyclisierung sollte so ein leichter Weg zu Tribenzo[a,g,m]coronen 21 oder Dibenzo[a,g]naphtho[2,3-m]coronen (22) gefunden sein, wobei die Anellierung an Position m noch weiter variiert werden könnte.



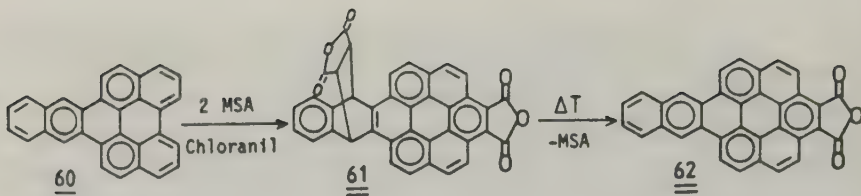
Hinter dem letzten Schritt, der die Cyclisierung der Methylgruppen beinhaltet, steht von vornherein ein Fragezeichen. Im Fall der Coronen-Synthese verlief die Cyclisierungsstufe, bei der außerdem noch die Carboxylgruppen entfernt wurden, in nur 5.5% Ausbeute. Auch sonst sind kaum Beispiele für ein Gelingen dieser Reaktion bekannt⁸⁹. Trotz dieser Vorbehalte wurde obige Syntheseroute auf ihre Brauchbarkeit untersucht.

2.4.4. [a,g,m]-Anellierte Coronene über [b,ghi,n]-anellierte Perylene

Während das vollbenzoide Tribenzo[a,n,pqr]perylen 34 nicht als Coronen-Vorläufer für Diels-Alder-Reaktionen in Analogie zur Synthese VI in Schema 1 in Frage kommt, sollten [b,ghi,n]-anellierte Perylene analog zu den Synthesen IIIa und b, Va und b, VIII und IXa und b durch MSA-Addition und anschließende Decarboxylierung einen sicheren Zugang zu [a,g,m]-anellierten Coronenen ermöglichen (s. Kap. 2.1.3.). Vorläufer für die Coronene 21-27 wären somit die Perylene 52-58.



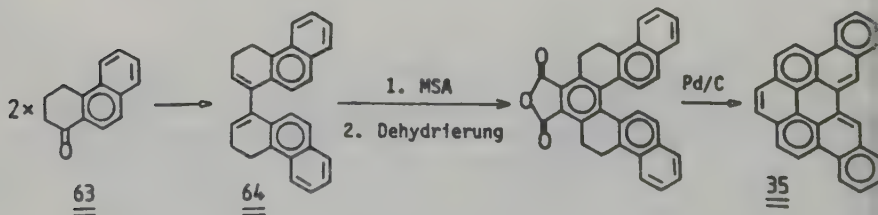
Die zu erwartenden Angriffspositionen für MSA sind mit Punkten markiert. Bei den Perylenen 53, 54, 57 und 58 ist sowohl exogene als auch endogene MSA-Addition zu erwarten, wie es Zinke et al. beim Anthra[1,2,3,4-ghi]perylen (60) gefunden hatten⁸³.



Das doppelte MSA-Addukt 61 läßt sich jedoch in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion durch Erhitzen leicht in das Dicarbonsäure-anhydrid 62 überführen.

2.4.5. Dibenzo[a,n]aryl[1,2,3,4-ghi]perylene über Diels-Alder-Reaktionen

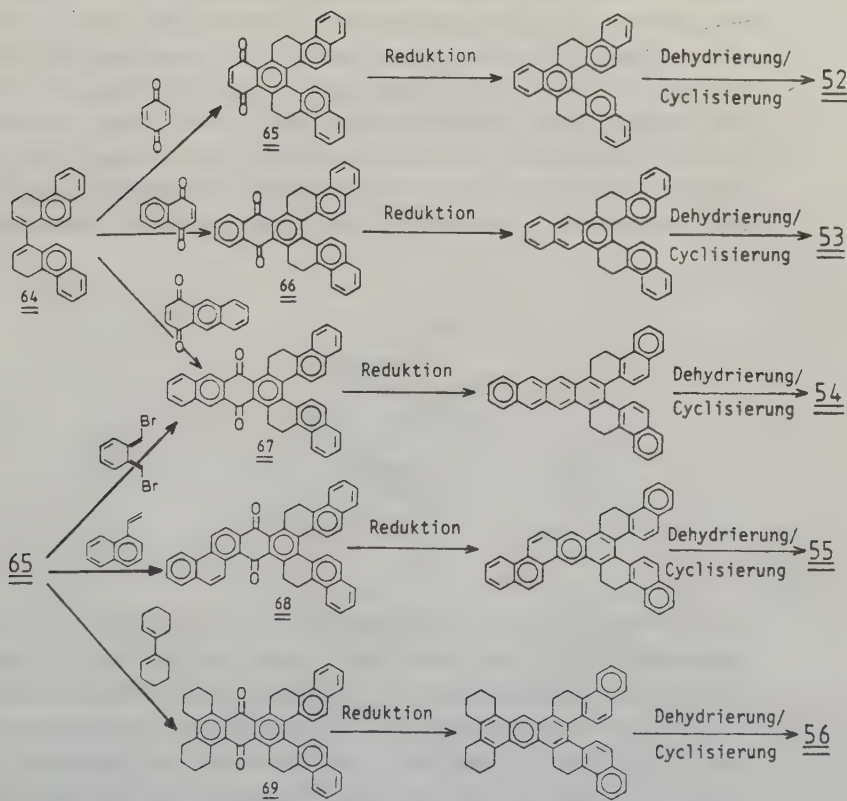
Die Synthese der Perylene 52-56 kann leider nicht in Analogie zu den Synthesen IIb, Va und IXa über das in drei Stufen leicht zugängliche Dibenzo[b,n]perylen 33 erfolgen, da dieses die Diels-Alder-Reaktion nicht an den benötigten Positionen 7 und 8, sondern an den Positionen 15 und 16 eingeht (s. Kap. 2.1.3.). Es muß der Umweg über ein teilhydriertes Dien wie in den Reaktionen Vb und IXb in Schema 1 eingeschlagen werden. Die MSA-Addition an das für die Darstellung der Perylene 52-56 in Frage kommende 3,3',-4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl (64) ist bekannt und führt zum Tribenzo[b,ghi,n]perylen 35⁷⁰. 64 wird durch reduktive Dimerisierung von 3,4-Dihydro-2H-phenanthren-1-on (63) dargestellt^{70,90}.



Die Umsetzung von 64 mit 1,4-Benzochinon und 1,4-Naphthochinon zu den Chinonen 65 und 66 sollte in Analogie zu den Reaktionen Vb und IXb in Schema 1 ebenso gelingen, auch die Addition von 1,4-Anthrachinon zum Chinon 67 wäre denkbar. Das endständige Chinon 65 könnte seinerseits als Dienophil

reagieren, wie das von anderen großen, endständigen Chinonen bekannt ist.^{83,91} So könnte α,α' -Dibrom-o-chinodimethan (in situ aus $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-o-xytol hergestellt⁹²) das Chinon 67 liefern, 1,1'-Bicyclohexenyl das Chinon 68, 1-Vinylnaphthalin das Chinon 69. Reduktion und Dehydrierung/Cyclisierung der Chinone 65-69 sollte die Perylene 52-56 ergeben (s. Schema 3).

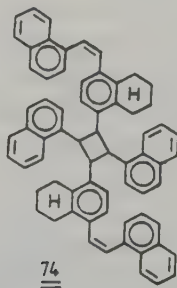
Schema 3



Voraussetzung für diese sehr variable Perylen Synthese ist die Verfügbarkeit des Diens 64 in molaren Mengen, was sich bei der Synthesedurchführung als nicht unproblematisch erwies.

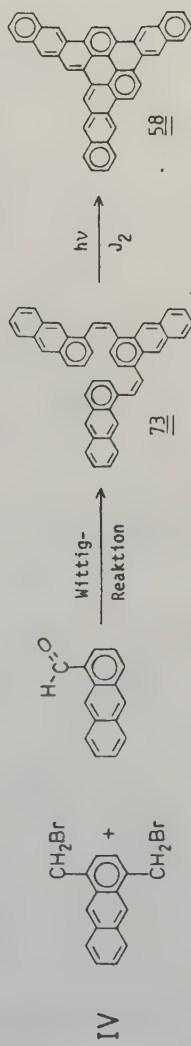
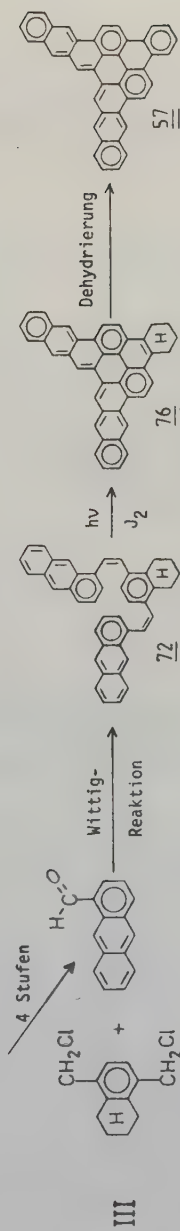
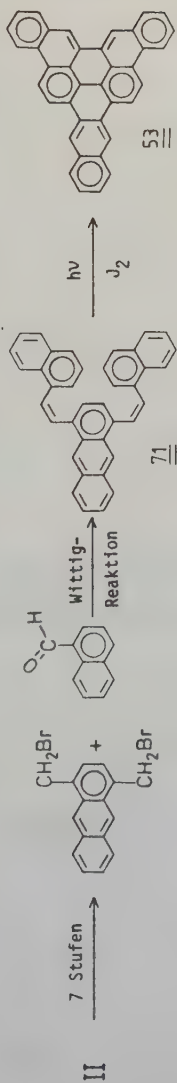
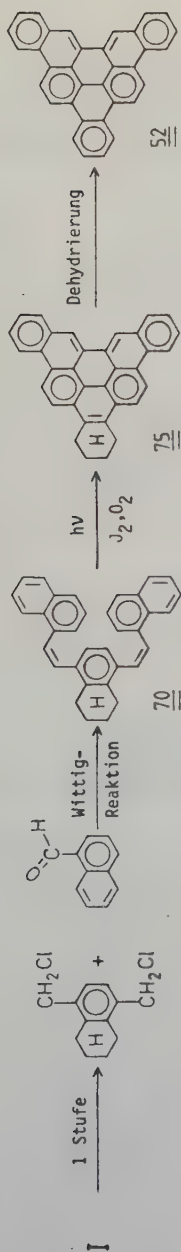
2.4.6. [b,ghi,n]-Anellierte Perylene auf photochemischem Weg

Die bereits in Kap. 2.1.4. ausführlich besprochene dreifache Dehydrophotocyclisierung von p-Distyrylbenzol 39 stellt, wenn auch in schlechter Ausbeute, einen Weg zur Darstellung von Benzo[ghi]perylen 45 dar. Ersetzt man alle Phenyl- und Phenylen-Reste durch Naphthyl- und Naphthylen- oder noch größere Rest, könnte bei Gelingen der dreifachen Dehydrophotocyclisierung ein weiterer Zugang zu [b,ghi,n]-anellierten Perylenen offenstehen. In Schema 4 sind einige denkbare Ausgangsverbindungen für die Photoreaktion mit ihren erhofften Produkten dargestellt. Die Summe der freien Valenzen des ersten angeregten Zustands an den maßgeblichen Ringverknüpfungsstellen der Bis-(aryl-vinyl)-arylene 70, 72 und 73 sowie der zu erwartenden Zwischenprodukte der dreifachen Dehydrophotocyclisierung sind in Tab. 3 aufgeführt. Da die Reaktion wie im Fall des p-Distyrylbenzols über Dimere wie 74 verlaufen könnte, wurde ΣF_r^* auch für die verbleibenden Diarylethylene berechnet. Die Daten wurden nach der angegebenen Formel aus einer Hückel-Rechnung ermittelt.

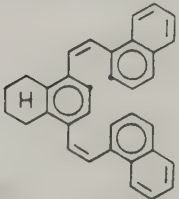
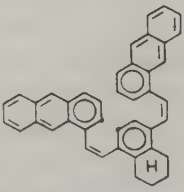
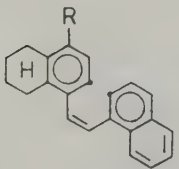
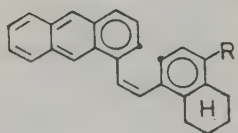
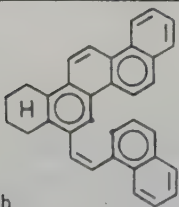
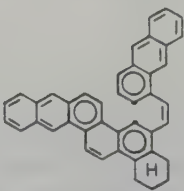
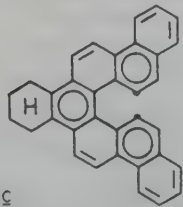
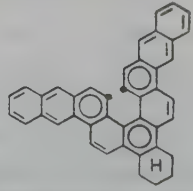


Die Summe der freien Valenzen der Bis-(aryl-vinyl)-arylene 70, 72 und 73 liegen wie beim p-Distyrylbenzol unter 1.000. Damit sollte die direkte Dehydrophotocyclisierung dieser Edukte nach Laarhovens Kriterium nicht erlaubt sein, wohl aber die der Dimeren, bei denen die verbleibenden Diaryl-ethylene Summen der freien Valenzen über 1.000 aufweisen. Der Ringschluß zu den helicenartigen Verbindungen 70c, 72c und 73c sollte problemlos verlaufen, während die Summen der freien Valenzen für den dritten Ringschluß bei allen drei Verbindungen wie im Falle des Dibenzophenanthrens 44 wieder unter 1.000 liegen. Es blieb zu hoffen, daß wie bei letzterem die Dehydrophotocyclisierung dennoch stattfindet. Eine eindeutige Vorhersage über das Gelingen dieser dreifachen Dehydrophotocyclisierungsreaktionen war nicht möglich.

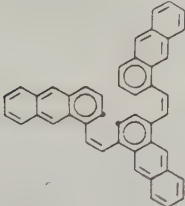
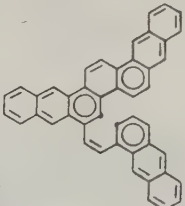
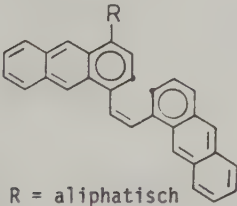
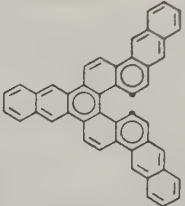
Schema 4



Tab. 3: Summe der freien Valenzen des ersten angeregten Zustands (ΣF_r^*) an den mit Punkten markierten C-Atomen der Bis-aryl-vinyl-arylene 70, 72 und 73 und ihrer möglichen Zwischenprodukte bei einer Dehydropho-
tocyclisierung.

Kohlenwasserstoff	ΣF_r^*	Kohlenwasserstoff	ΣF_r^*
 <u>70</u>	0.964	 <u>72</u>	0.995
 <u>70a</u> R = aliphatisch	1.045 Lit. 69	 <u>72a</u> R = aliphatisch	1.000
 <u>70b</u>	1.094	 <u>72b</u>	1.059
 <u>70c</u>	0.991	 <u>72c</u>	0.966

Tab. 3 (Forts.):

Kohlenwasserstoff	ΣF_r^*	Kohlenwasserstoff	ΣF_r^*
	0.968		1.074
	1.025		0.965
<u>73a</u> R = aliphatisch		<u>73c</u>	

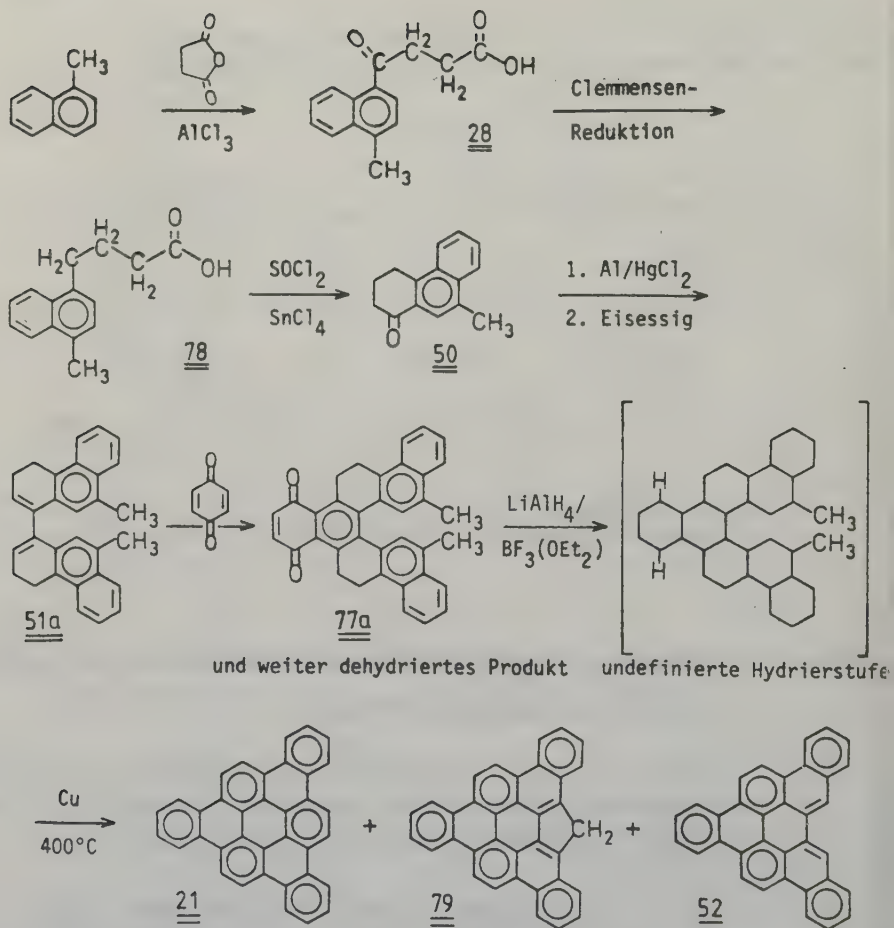
3. Versuchte Synthese des Tribenzo[a,g,m]coronens über 3,3',4,4'-Tetrahydro-9,9'-dimethyl-1,1'-biphenanthryl

In Schema 5 ist die siebenstufige Reaktionsfolge dargestellt, die von 1-Methylnaphthalin über 3,3',4,4'-Tetrahydro-9,9'-dimethyl-1,1'-biphenanthryl (51a) zu Tribenzo[a,g,m]coronen 21 führen sollte.

3.1. 3,3',4,4'-Tetrahydro-9,9'-dimethyl-1,1'-biphenanthryl (51a)

Die Friedel-Crafts-Acylierung von 1-Methylnaphthalin mit Bernsteinsäureanhydrid (BSA) unter Aluminiumtrichlorid-($AlCl_3$)-Katalyse in Nitrobenzol wurde von Haworth beschrieben⁹³, allerdings ohne Angabe von Reaktionsbedingungen, die einer Vorschrift für die analoge Umsetzung des 1-Ethyl-naphthalins⁹⁴ entnommen wurden. Aus der Sicht späterer Erfahrung (s. Kap. 4.1.1.) wäre 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel vorzuziehen. Die Isolierung des relativ schwerlöslichen Natriumsalzes der 4-Oxo-4-(4-methyl[1]naphthyl)-

Schema 5



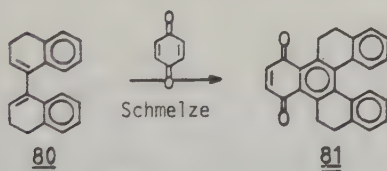
buttersäure (28) aus der alkalischen Lösung ist für die Reinheit der freigesetzten Säure von Vorteil, vermindert allerdings die Ausbeute.

Die Clemmensen-Reduktion zu 78 und der Ringschluß zu 50 über das Säurechlorid von 78 konnten nach Lit.⁹⁵ vorgenommen werden.

Das Dien 51a war unbekannt. Es wurde nach einer Vorschrift für die nicht-methylierte Verbindung 64 durch reduktive Dimerisierung von 50 mit Aluminium und Quecksilber(II)-chlorid in einem Benzol/Ethanol-Gemisch und Dehydrierung des entstandenen Dicarbinols in Eisessig in mäßiger Ausbeute gewonnen⁷⁰. Die Struktur von 51a ist durch die spektroskopischen und analytischen Daten gesichert.

3.2. Die Umsetzung von 51a mit 1,4-Benzochinon

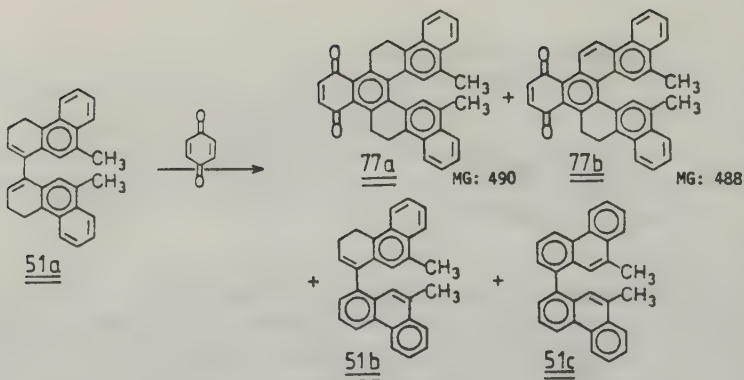
a) Lit.-Ergebnisse: 1,4-Benzochinon ist mit zahllosen Dienen unter den verschiedensten Bedingungen umgesetzt worden (in Kap. 4.2. wird noch einmal näher darauf eingegangen). Die bereits erwähnte Reaktion des dem Dien 51a sehr ähnlichen 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-binaphthyls (80) wurde von Bergmann et al. in einer Schmelze von überschüssigem 1,4-Benzochinon bei 130°-150°C durchgeführt⁸¹.



Letzteres wirkt dabei auch als Dehydrierungsmittel für den neu entstandenen Ring, jedoch kaum für die anderen Positionen, so daß fast ausschließlich das Tetrahydro-chinon 81 entsteht.

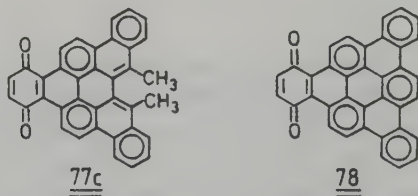
b) Bei meiner Umsetzung von 51a unter den gleichen Bedingungen erwiesen sich das genaue Einhalten der Temperatur von 130°C mit ganz allmählicher Steigerung auf 150°C sowie hinreichende Kolbengröße zum schnellen Abführen der Reaktionswärme der Schmelze als entscheidend; lokale Überhitzung führte zur Bildung von 9,9'-Dimethyl-1,1'-biphenanthryl 51b und kohleartigen Produkten. Die in der Lit.⁸¹ angegebene Aufarbeitung des analogen Reaktionsproduktes erwies sich als wenig brauchbar und wurde durch eine eigene ersetzt.

Das Massenspektrum (210°C) des Rohproduktes wies neben den Massen von dehydriertem Ausgangsmaterial 51b und 51c zwei etwa gleich große Signale bei den Massen 490 und 488 auf. Im Gegensatz zur Umsetzung von 80 wurde demnach



ein Teil des Produktes durch 1,4-Benzochinon weiter dehydriert. Auf die Ursache der leichteren Dehydrierbarkeit von 77a im Vergleich zu 81 wird in Kap. 4.2.1.b. näher eingegangen; die Struktur der Chinone 77a und 77b wird in Kap. 4.2.3.2. eingehend erörtert. Vollständige Dehydrierung zu 77b gelang allerdings auch mit Dichlordicyano-1,4-benzochinon nicht, im Massenspektrum (270°C) war der Molekülpeak von 77a noch mit 45% Intensität vertreten.

Zwei Dehydrierungs/Cyclisierungs-Versuche zu 78 schlugen fehl. 30-Minütiges Erhitzen von 77a und 77b mit Palladium/Kohle ergab lediglich geringe Mengen von 77c, nach 10-minütigem Erhitzen in einer Kaliumhydroxid-Schmelze bei 250°C wurde vor allem Ausgangsmaterial zurückisoliert.



3.3. Reduktion zum Kohlenwasserstoff und Dehydrierung/Dehydrocyclisierung

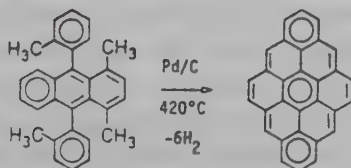
a) Lit.-Methoden zur Reduktion: Eine Reihe von Methoden zur Reduktion von Chinonen zu Kohlenwasserstoffen steht zur Verfügung: die Zink-Staub-Destillation⁹⁶, die Zink-Staub-Schmelze⁹⁷, Reduktion mit Zink/Pyridin/Eisessig⁹⁸, im Autoklaven mit Iodwasserstoff und rotem Phosphor⁹⁹, mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4)¹⁰⁰ und Aufarbeitung mit Bortrifluorid-etherat¹⁰³ und mit Aluminium-tris-cyclohexanolat^{101a}.

Die Zink-Staub-Destillation⁹⁶ reduziert neben Carbonyl- auch Hydroxy-Gruppen am Aromaten, sie ist damit wertvoll zur Ermittlung des Stammkohlenwasserstoffs vor allem bei Naturstoffen. Ihre präparative Anwendbarkeit wird eingeschränkt durch schlechte Ausbeuten und das Auftreten von Umlagerungen bei labilen Kohlenstoffgerüsten. Etwas schonender ist die Zink-Staub-Schmelze mit Zink/Zinkchlorid/Natriumchlorid⁹⁷, die vorwiegend für stabilere Gerüste meist gute Resultate liefert. Unter sehr milden Bedingungen verläuft die Reduktion von Chinonen mit Zink/Pyridin/Eisessig⁹⁸, die jedoch in vielen Fällen versagt. Die Reduktion mit Iodwasserstoff und rotem Phosphor im Autoklaven liefert meist überhydrierte Produkte⁹⁹, ist aber erfolgreich auch bei sehr schwer zu reduzierenden Chinonen^{83, 103}. Eine sehr wirksame und zugleich schonende Methode ist die Reduktion mit LiAlH_4 unter Aufarbeitung mit Bortrifluorid-etherat¹⁰³. Die Reduktion mit Aluminium-tris-cyclohexanolat liefert sehr reine Produkte^{101,86d}; ihre synthetischen Grenzen sind wenig erforscht.

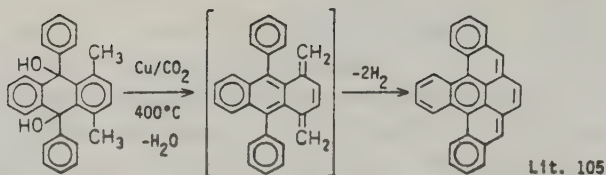
b) Die Reduktion von ZZa und b: Die Reduktion von ZZa und b mit Zink/Pyridin/Eisessig gelang nicht, die Zink-Staub-Schmelze lieferte sehr schlechte Ausbeuten. Die Reduktion mit LiAlH_4 ergab zu etwa 65% ein Rohprodukt, das laut IR-Spektrum keine Carbonylgruppen mehr enthielt. Dieses wurde ohne weitere Reinigung oder Charakterisierung weiterverarbeitet.

c) Lit.-Methoden zur Dehydrierung/Cyclisierung: Der letzte Schritt der Synthese sollte eine gleichzeitige Dehydrierung und intramolekulare Kondensation sowie eine Dehydrocyclisierung der beiden Methylgruppen des rohen Reduktionsproduktes sein. Dehydrierungen und/oder Cyclisierungen bei reinen Kohlenwasserstoffen können in den meisten Fällen mit Palladium/Kohle^{102a} oder mit Kupferpulver bei 400°C^{102b} durchgeführt werden.

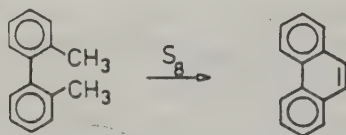
Beispiele:



Lit. 104



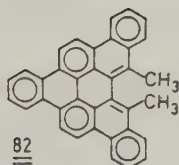
Nicht-pyrolytische Cyclisierung von zwei Methylgruppen in reinen Kohlenwasserstoffen ist mir nur bei einer niedermolekularen Ausgangsverbindungen¹⁰⁶ bekannt, die mit Schwefel als Dehydrierungsmittel durchgeführt wurde:



Schwefel wird jedoch häufig in das Produkt eingebaut oder führt zu intermolekularen Kondensationen.¹⁰⁷

d) Der Dehydrierungs-/Cyclisierungsversuch des rohen Reduktionsproduktes von 77a wurde von mir mit aktiviertem Kupferpulver (s. Exp. Teil) bei 400°C und mit Palladium/Kohle bei 300°C durchgeführt. Das hellgelbe Sublimationsprodukt war jedoch kein einheitliches Tribenzo[a,g,m]coronen 21, sondern enthielt laut Massenspektrum (300°C) auch die beiden Perylene 79 und 52 (s. Schema 5). Das Vorhandensein von 21 wurde durch das Phosphoreszenzspektrum des Produktgemisches nachgewiesen: bei 520 nm wurde in 1,2,4-Trichlorbenzol eine Phosphoreszenz-Emission mit einer Halbwertszeit von ca. 4 sec gefunden. Sie konnte nur von 21 herrühren (s. Kap. 7.4.), wie der Vergleich mit dem später rein dargestellten 21 ergab.

Daß die MS-Signale bei $e/m = 438$ und 426 mit einer Intensität von 83% bzw. 70% nicht von 82 ($e/m = 454$ wäre M^+ , wird jedoch nicht beobachtet) durch einfache oder doppelte Methylabspaltung herrühren, macht der Vergleich mit dem Massenspektrum der Chinone 77a und b deutlich. Die dort zu beobachtenden Signale dieser Zerfallsreaktion treten bei $e/m = \text{M}^+ - 15$ und $\text{M}^+ - 30$ mit



Intensitäten von 10% bzw. 20% auf, nicht aber bei M^{+} -16 und M^{+} -28. Leider gelang es nicht, in deuteriertem Nitrobenzol bei 120°C im Fourier-Transform- ^1H -NMR-Spektrum ein nennenswertes Signal der Methylengruppe des Dibenzo-[b,n]cyclopenta[pqr]naphtho[1,2,3,4-ghi]perylens (79) zu erhalten, das Produktgemisch war zu schwerlöslich.

Das UV-Spektrum des Gemisches (s. Abb. 25) weist drei charakteristische Merkmale auf. Die p-Banden-Progression ist gegenüber derjenigen des später rein dargestellten Dibenzo[b,n]naphtho[1,2,3,4-ghi]perylens (52) bathochrom verschoben; dies ist ein weiterer Hinweis auf das Vorhandensein von 79 oder einer Mischung von 79 und 52. 82 müßte wie in ähnlichen Fällen eine hypsochrome Verschiebung der p-Bande aufweisen, da die beiden Methylgruppen eine Abweichung von der Planarität hervorrufen würden (s. Kap. 7.3.6.) Die Bande bei 361,5 nm paßt nicht in ein Perylenspektrum. Sie ist die p-Bande des später rein dargestellten Coronens 21, dessen schwache α -Bande von der p-Bande der Perylene überdeckt wird. Die β -Bande des Coronens und die zweite Komponente der β -Bande der Perylene fallen bei 330 nm zusammen. Deshalb ist die Bande intensiver als die erste Komponente der Perylen- β -Bande, die bei 52 die intensivste des UV-Spektrums ist.

Neben dem erhofften Ringschluß tritt also bei der Dehydrierung des Reduktionsproduktes der Chinone 77a und b mit Kupfer eine Methan- und eine doppelte Methylenabspaltung auf, das sterisch gehinderte Dimethyl-perylen 82 entsteht nicht. Dehydrierung mit Palladium/Kohle bei 300°C brachte das gleiche Resultat. Eine Auftrennung der Reaktionsprodukte 21, 79 und 52 gelang nicht.

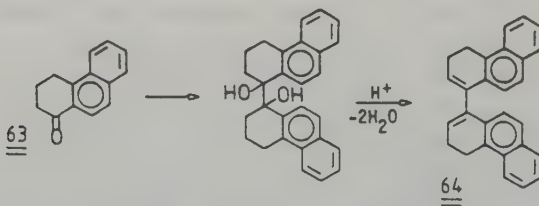
4. [b,ghi,n]-Anellierte Perylene aus 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl

Nach Scheitern des in Kap. 3. beschriebenen Syntheseversuchs wurde die in Kap. 2.4.5. skizzierte Syntheseroute zu [b,ghi,n]-anellierten Perylenen eingeschlagen, die Vorstufen für die in Kap. 2.4.4. angesprochenen Coronen-Synthesen sein sollten. Gemeinsames Edukt für die in Schema 3 dargestellten Reaktionsfolgen, die zu den Perylenen 52-56 führen, ist das bekannte 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl (64)^{70,90} das bisher nur als Synthon für die Darstellung des Tribenzo[b,ghi,n]perylens 35 benutzt worden ist⁷⁰. Seine Darstellung im benötigten Maßstab bereitete zunächst Schwierigkeiten.

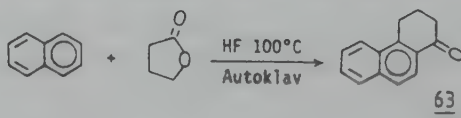
4.1. 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl

4.1.1. Literatur-Synthesen

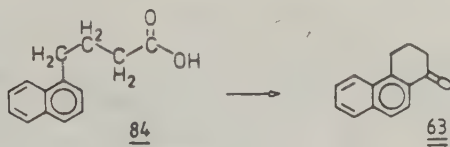
Die Darstellung von 64 erfolgt aus 2H-3,4-Dihydrophenanthren-1-on (63) durch reduktive Dimerisierung und saure Dehydratisierung des entstandenen Carbinols.



Zur Synthese von 63, das als Vorstufe zur Synthese einer Vielzahl von polycyclischen Verbindungen diene, gibt es eine umfangreiche Literatur. Eine einstufige Patentvorschrift¹⁰⁸, die leider erst am Ende meiner eigenen Arbeiten zu diesem Thema veröffentlicht wurde, enthält - falls reproduzierbar - die interessanteste Darstellungsmethode. Aus Naphthalin und γ -Butyrolacton soll in Fluorwasserstoff bei 100°C im Autoklaven 63 in einer Ausbeute von 42% entstehen.



In allen anderen Synthesen (mit Ausnahme einer sehr umständlichen) wird 63 durch Ringschluß aus 4-[1]Naphthyl-buttersäure (84) hergestellt.



Die Darstellung von 84 kann auf mehreren Wegen erfolgen, die wichtigsten sind in Schema 6 zusammengefaßt. Die am häufigsten zitierte Methode ist die Reduktion von 4-Oxo-4-[1]naphthyl-buttersäure (83). Auch für 83 gibt es eine Reihe von Synthesen, die wichtigsten sind in Schema 7 aufgeführt. Welche dieser vielfältigen Möglichkeiten mit dem geringsten Aufwand zur Darstellung von 4-[1]Naphthyl-buttersäure 83 im großen Maßstab führen würde, konnte von mir zum damaligen Zeitpunkt nicht abgeschätzt werden.* Zunächst wurde der Weg, der über 83 zu 84 führen würde, eingeschlagen.

4.1.2. Synthesen von 4-Oxo-4-[1]naphthyl-buttersäure

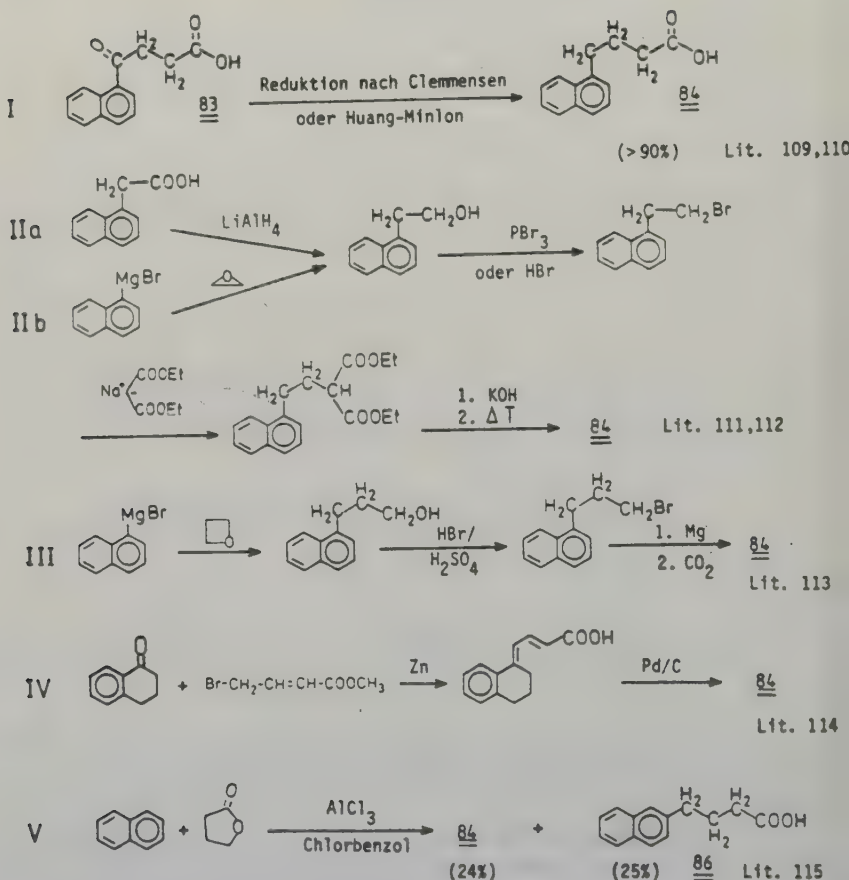
a) Darstellungsmethoden der Lit.: Die Synthesen in Schema 7 lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

1. Friedel-Crafts-Acylierungen von Naphthalin, die zu einem Isomerengemisch der Oxo-naphthyl-buttersäuren 83 und 85 bzw. der Ester 83a und 85a führen (Va, Vb und VI).
2. Synthesen, die von einem käuflichen oder leicht darzustellenden 1-substituierten Naphthalin ausgehen (I, II, III und IV).

Die Synthesen der ersten Gruppe lassen sich mit Sicherheit in sehr großen Ansätzen durchführen; die Trennung der Isomeren 83 und 85, von denen das benötigte 1-Isomere 83 leider das leichter lösliche ist, kann durch fraktionierende Kristallisation oder über die unterschiedliche Löslichkeit der Natriumsalze erfolgen.

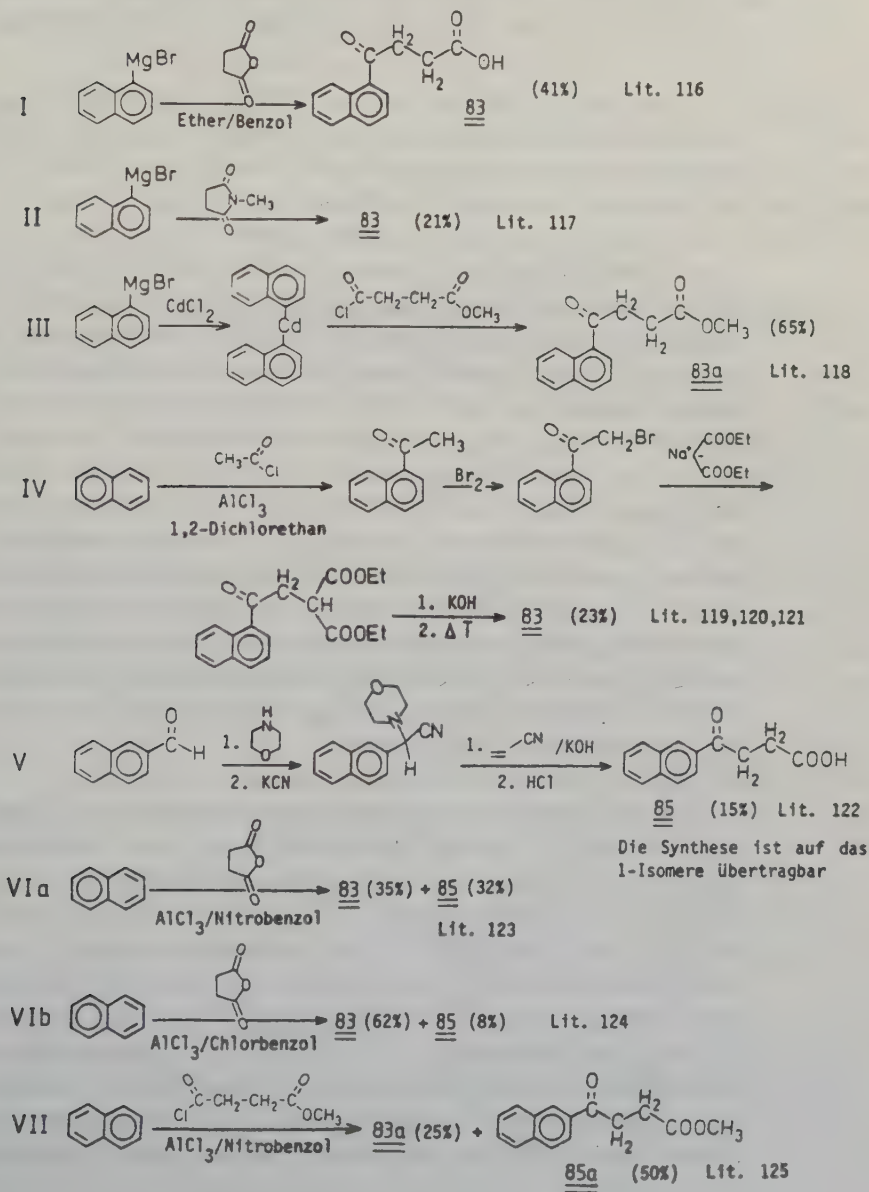
* "The intermediate used for the preparation of compound IX was 1-keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrene. Several methods were investigated for the preparation of this intermediate, because it is a laborious task."¹¹⁸

Schema 6 Methoden zur Darstellung von 4-[1] Naphthyl-buttersäure



b) Nachgearbeitete Lit.-Darstellungen: Deshalb wurde von mir zuerst die am häufigsten zitierte Synthese VIa von Haworth nachgearbeitet¹²³. Die Friedel-Crafts-Acylierung von Naphthalin mit BSA und AlCl_3 in Nitrobenzol liefert laut Lit. die Isomeren 83 und 85 im Verhältnis 1:1. Das schwerer lösliche 2-Isomere 85 war leicht zu isolieren, es fiel zum großen Teil nach der Hydrolyse aus der Mutterlauge aus. Durch Einengen, Extraktion mit Natriumcarbonat-Lösung, Kochen mit Aktivkohle und Ansäuern erhielt man ein zunächst

Schema 7 Methoden zur Darstellung von 4-Oxo-4-[1]-naphthyl-buttersäure mit Lit.-Ausbeuten der gesamten Reaktionfolge



öliges Gemisch aus 83 und 85. Die Gewinnung des 1-Isomeren 83 durch fraktionierende Kristallisation aus Methanol/Wasser war mühsam, die von mir erzielte Ausbeute an der nur mäßig isomerenreinen Carbonsäure 83 betrug lediglich 10%.

Das Nacharbeiten der Patentvorschrift VIb in Schema 7, bei der die Reaktion wie im Patent in ungereinigtem Chlorbenzol durchgeführt wurde¹²⁴, erbrachte statt der angegebenen 62% nur 32% 1-Isomeres neben 44% 2-Isomerem. Die Ursache für die differierende Isomerenverteilung ist ungeklärt.

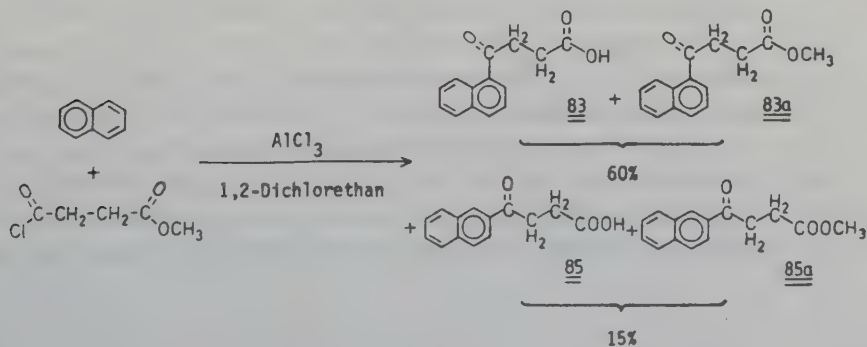
Als nächstes wurden zwei isomerenspezifische Wege, I und III in Schema 7 nachvollzogen. Die Lit.-Ausbeute von Reaktion I, bei der 1 Naphthyl-magnesiumbromid in Ether/Benzol-Lösung auf einmal zu einer Suspension von BSA in Ether/Benzol gegeben wird¹¹⁶, konnte von mir nicht reproduziert werden. Der Naphthyl-Grignard hat außerdem die unangenehme Eigenschaft, häufig aus ungeklärter Ursache auszufallen, wodurch er völlig deaktiviert wird. Reaktion III, bei der Bis-[1]naphthylcadmium (aus [1]Naphthyl-magnesiumbromid und Cadmiumchlorid) mit β -Carbomethoxypropionylchlorid zum Ester 83a umgesetzt wird¹¹⁸, verläuft heterogen. Damit ist sie für größere Ansätze völlig ungeeignet, von der Giftigkeit des Bis-[1]naphthylcadmium ganz abgesehen. Sowohl die saure als auch die alkalische Verseifung von 83a lieferten nach Umkristallisieren aus Methanol die Ketocarbonsäure 83 zu nur 55-65%. Mit den beiden Synthesen konnten die bisher unveröffentlichten ¹H-NMR-Spektren der isomerenreinen Verbindungen 83 und 83a erhalten werden, die die Beurteilung von Isomerengemischen ermöglichten.

c) Eine einfache Darstellungsmethode für isomerenreines 1-Acetylnaphthalin: Synthese IV in Schema 7 wurde ebenfalls auf ihre Verwendbarkeit untersucht. Der erste Schritt ist die Umsetzung von Naphthalin mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ zu 1-Acetylnaphthalin^{65b,119}, das sich nicht in reiner Form im Handel befindet. Nach Lit.^{65b} sollte die Reaktion bei tiefer Temperatur und kurzer Reaktionsdauer in Chloroform oder 1,2-Dichlorethan fast reines 1-Isomeres liefern. Baddeley¹¹⁹ hat jedoch darauf hingewiesen, daß bei einem stöchiometrischen Unterschub an $AlCl_3$ die Ausbeute sinkt und erhebliche Mengen an 2-Isomerem entstehen. Beim Durchführen dieser Reaktion verwendete ich ein $AlCl_3$, dessen Reinheit mir nicht bekannt war und das auf jeden Fall hydrolysiertes Material enthielt. Nach Aufarbeitung des gesamten Reaktionsgutes er

hielt ich ein 7:3-Gemisch von 1- und 2-Acetylnaphthalin zu 84%. Dabei war mir aufgefallen, daß das Reaktionsgemisch vor der Hydrolyse große Mengen eines dunkelgrünen Niederschlags enthielt. Da bei der Acylierung des Anthracens eine Isomerentrennung über die AlCl_3 -Komplexe beschrieben wurde¹²⁶, filtrierte ich einen kleinen Teil davon ab und arbeitete ihn getrennt auf. Das Produkt war reines 1-Acetylnaphthalin, das über sein Pikrat¹²⁷ identifiziert wurde. Die gleiche Aufarbeitung lieferte bei einem weiteren Ansatz reines 1-Acetylnaphthalin zu 67%. Diese Darstellungsmethode ist sehr bequem und macht die in größerem Maßstab mühsame Sublimation von AlCl_3 überflüssig.

d) Eigene Darstellungsmethoden für 4-Oxo-4[1]naphthyl-buttersäure: Nun untersuchte ich die Friedel-Crafts-Acylierung von Naphthalin mit BSA und dem in zwei Stufen leicht zu synthetisierenden β -Carbomethoxypropionylchlorid¹²⁸ noch einmal näher. Nitrobenzol, das bei den Synthesen VIa und VII in Schema 7 als Lösungsmittel verwendet wird, lenkt die Substitution wie im Fall des Acetylnaphthalins vor allem in die 2-Position. In 1,2-Dichlorethan sollte wie bei letzterem auch mit BSA und β -Carbomethoxypropionylchlorid eine günstigere Ausbeute an 1-Isomerem zu erzielen sein. Die Acylierung von Naphthalin mit BSA bei tiefer Temperatur in ungereinigtem 1,2-Dichlorethan lieferte tatsächlich das 1- und 2-Isomere im Verhältnis 4:1 (isoliert aus Methanol/ Wasser), die Gesamtausbeute betrug jedoch nur 46%. Verwendete man wasserfreies 1,2-Dichlorethan, kehrte sich das Isomerenverhältnis aus ungeklärtem Grund um.

Die Reaktion von β -Carbomethoxypropionylchlorid mit Naphthalin in 1,2-Dichlorethan brachte dann endlich den erhofften Erfolg. Im besten Experiment



lag die Ausbeute bei 77%, in der Regel zwischen 68% und 73%, der Anteil des 1-Isomeren betrug 80-90% (bestimmt aus dem ^1H -NMR-Spektrum). Ein Teil des Produkts wurde bei der Aufarbeitung verseift und lag als Carbonsäure 83 vor, die nicht weiter gereinigt wurde. Der verbliebene Ester 83a wurde destilliert. Die Abtrennung der Anteile an 85 und 85a erfolgte erst auf der Stufe der 4-Naphthyl-buttersäure, wo das unerwünschte Isomere das leichter lösliche ist¹²⁹.

4.1.3. 4-[1]Naphthyl-buttersäure

Von den Syntheserouten, die nicht über die Oxocarbonsäure 83 zur Naphthylbuttersäure 84 führen (IIa, IIb, III, IV und V in Schema 6), wurde nur die Darstellungsmethode IIa nachgearbeitet^{111,112}. III und IV wurden aus Kostengründen hintangestellt, V wegen der ungünstigen Isomerenzusammensetzung des Produktes, IIb zur Vermeidung des Umgangs mit großen Mengen des giftigen, flüchtigen Ethylenoxids. Die Ansatzgröße von IIa ist lediglich im ersten Schritt, der Reduktion von 1-Naphthylessigsäure mit LiAlH_4 , durch das Volumen des Lösungsmittels Ether begrenzt¹¹¹, die übrigen Schritte werden auch in der Lit. im molaren Maßstab durchgeführt¹¹². Die Ausbeuten sind durchwegs gut, allerdings sind bis zur letzten Stufe, der Decarboxylierung der 2-[1]Naphthyl-ethyl-malonsäure, drei Hochtemperatur-Destillationen und eine Kristallisation erforderlich. Damit wird der Arbeitsaufwand erheblich größer als bei der Darstellung über die Oxocarbonsäure 83 oder deren Methyl ester 83a, die nur eine Kristallisation bzw. Hochtemperatur-Destillation erfordert.

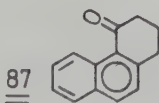
Die Reduktion von 83 wurde nach Clemmensen in der Variante von Martin¹⁰⁹ durchgeführt, statt Zinkstaub wurden die einfacher abzutrennenden Zink-Granalien eingesetzt, was allerdings die Ausbeute verschlechterte. Da meist nicht sehr reine Oxocarbonsäure eingesetzt wurde, erwies sich die Aufarbeitung durch Festkörperdestillation¹¹⁶ als vorteilhaft. Beim Umkristallisieren aus Methanol oder Petrolether/Aceton fielen die ersten beiden Fraktionen von 84 meist ausreichend frei vom Isomeren 86 an. Auch die Reduktion des Esters 83a wurde in dieser Weise durchgeführt, wobei gleichzeitig Verseifung eintrat; für den Methylester der 4-Oxo-4-(4-methyl-[1]naphthyl)-buttersäure 75

ist dieses Vorgehen beschrieben worden⁹³, nicht jedoch für 83a. Mit einer durchschnittlichen Ausbeute von jeweils 70% erhielt man so über beide Stufen 4-[1]Naphthyl-buttersäure zu 49%, die Darstellung läßt sich in verhältnismäßig kurzer Zeit in großem Maßstab durchführen.

Die 4-[2]Naphthyl-buttersäure 86 wurde ebenfalls mittels Clemmensen-Reduktion aus 85 hergestellt, um das damals noch nicht veröffentlichte ¹H-NMR-Spektrum zu erhalten. Die Daten stimmen mit denen der Lit.¹³⁰ überein.

4.1.4. 2H-3,4-Dihydrophenanthren-1-on und 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl 64

Für den Ringschluß von 4-[1]Naphthylbuttersäure zum Phenanthrenon 63 stehen eine Reihe von Reagenzien zur Verfügung, die alle Ausbeuten über 90% liefern: Thionylchlorid/Zinn(IV)-chlorid^{112b,131a}, Phosphorpentachlorid/Zinn(IV)-chlorid^{131b,132}, Polyphosphorsäure¹³³, Fluorwasserstoff⁷⁰ und Methansulfonsäure¹³⁴. Die Methode mit Phosphorpentachlorid/Zinn(IV)-chlorid erschien mir als die am wenigsten aufwendige und wurde deshalb gewählt. Die durchschnittlich erzielten Ausbeuten lagen bei 80-85%. Im ¹H-NMR-Spektrum von 63^{130,135,192} konnten nach Umkristallisieren aus Methanol oder Petroleumether/Aceton keine Spuren des isomeren 3H-1,2-Dihydro-phenanthren-4-ons (87)^{130,135} entdeckt werden.

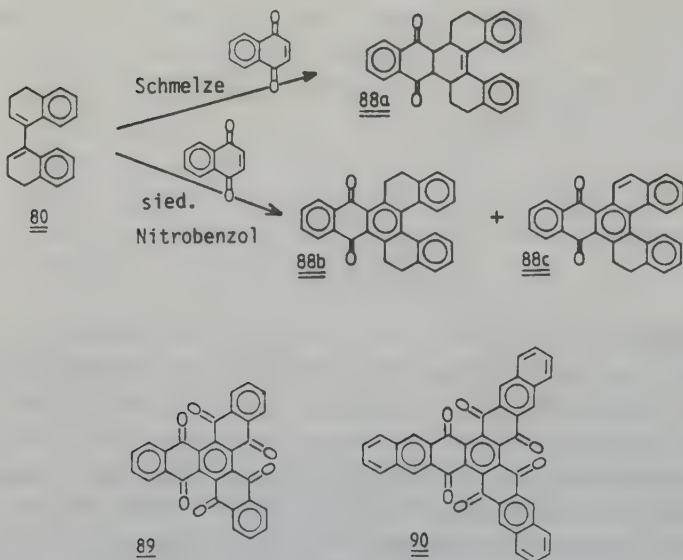


Die reduktive Dimerisierung von 63 zum 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl 64 erfolgt in der Lit.^{70,90} mit Aluminiumfolie und Quecksilber(II)-chlorid in Benzol/Ethanol zu 50% im Ansatz von 5 g (0.03 mol). Beim Einsatz von Aluminiumspänen und einer verbesserten Aufarbeitung konnte bei der gleichen Ansatzgröße die Ausbeute auf 85% gesteigert werden, bei größeren Ansätzen sank die Ausbeute jedoch drastisch. Erst die Verwendung von Aluminiumpulver¹³⁶ erbrachte bei Ansätzen bis zu 20 g (0.12 mol) die gleiche Ausbeute, bei größeren Ansätzen erreichte sie immerhin 75%. Damit war eine verhältnismäßig wenig aufwendige Darstellung von 64 in den benötigten Mengen ermöglicht.

4.2. Chinone

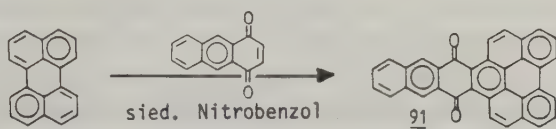
4.2.1. Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl mit 1,4-Benzochinon, 1,4-Naphthochinon und 1,4-Anthrachinon

a) Lit.-Ergebnisse: Wie 1,4-Benzochinon ist auch 1,4-Naphthochinon von Bergmann et al.⁸¹ mit 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-binaphthyl 80 bei 130°C in der Schmelze umgesetzt worden. Dabei wurde das Primäraddukt 88a isoliert. Ironsides⁸² hat dem Reaktionsgemisch etwas Nitrobenzol zugesetzt. In siedendem Nitrobenzol, das bei der Umsetzung von Perylen mit 1,4-Naphthochinon und 1,4-Benzochinon gute Ausbeuten liefert⁸³, fand McAndrew im Fall des 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-binaphthyls mit 1,4-Benzochinon nur Dehydrierung zu 1,1'-Binaphthyl, mit 1,4-Naphthochinon Trimerisierung des Chinons zum Trinaphthylentrichinon 89¹³⁷. In Xylol lief keine Reaktion ab. Schmidt gelang allerdings die Umsetzung von 80 mit 1,4-Naphthochinon in siedendem Nitrobenzol zu 88b und 88c¹³⁸.

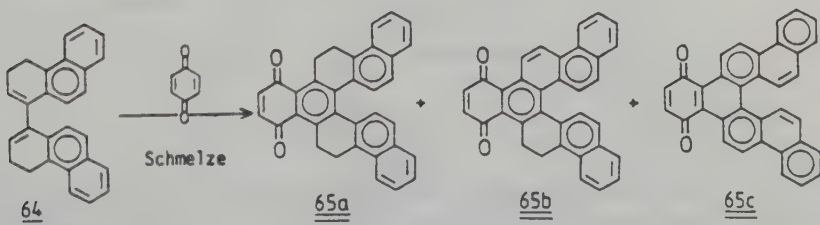


1,4-Anthrachinon ist bislang meist mit sehr reaktiven Dienen umgesetzt worden. Biermann berichtete, daß eine Umsetzung von 1,4-Anthrachinon mit 80

in Nitrobenzol unter verschiedenen Bedingungen nicht gelang⁵⁵. Er prüfte eine Reaktionsdauer von vier Stunden bei 120°C und fand kein Produkt. Bei höheren Temperaturen isolierte er das Trichinon 90. Eine Reaktion in der Schmelze kommt hier nicht in Betracht, da der Schmelzpunkt von 1,4-Anthraquinon mit 223°C zu hoch liegt. Schmidt konnte gleichzeitig mit meinen eigenen Arbeiten 1,4-Anthraquinon in siedendem Nitrobenzol mit Perylen zum Chinon 91 zu 22% umsetzen¹³⁸.

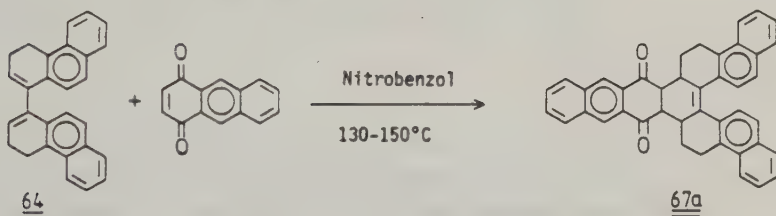


b) Umsetzung mit 1,4-Benzochinon: 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl 64 wurde von mir mit 1,4-Benzochinon zunächst unter den gleichen Bedingungen wie das Dimethyl-dien 51a umgesetzt (s. Kap. 3.2.). Die erzielten Ausbeuten sowie die Produktzusammensetzung waren wie dort in hohem Grad unreproduzierbar. Im Massenspektrum (200-220°C) des Rohprodukts erschienen die Molekülpeaks von 65a, 65b und 65c in wechselnder Intensität. Im Dünnschichtchromatogramm waren die drei Hydrierstufen 65a (orange), 65b (dunkelrot) und 65c (violett) gerade noch zu unterscheiden.



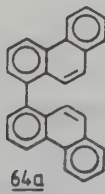
65a ist also wie 77a leichter als 81 zu dehydrieren. Mit der Herndon'-schen Structure-Count-Methode³⁹ läßt sich das sehr einfach begründen. Danach ist die π -Delokalisierungsenergie eines Aromaten proportional zum Logarithmus der Zahl seiner Kekulé-Strukturen (SC). Der Gewinn an π -Delokalisie-

gelbe Chinon 67a zu 29%, das sich wie schon 66a am Licht allmählich rot färbte.



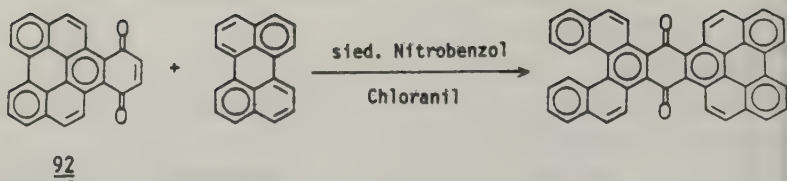
Wurde als Reaktionsmedium nicht frisch destilliertes Nitrobenzol mit einer Spur Chinizarin als Radikalfänger verwendet, entstand manchmal nur das Trichinon 90, das auch Biermann schon erhalten hatte, manchmal auch überhaupt kein Produkt.

Die Ausbeuten der Reaktionen a)-c) wären unter Anwendung von Druck mit Sicherheit zu steigern¹⁴¹; leider stand kein geeigneter Autoklav zur Verfügung. Das Zusetzen von Chloranil zu den Reaktionen b) und c), das im Fall voll-aromatischer Dienophile eine beträchtliche Verbesserung der Ausbeute mit sich bringt⁸³, würde vermutlich die Dehydrierung des Diens 64 zum unreaktiven 1,1'-Biphenanthryl (64a) zur Hauptreaktion werden lassen.

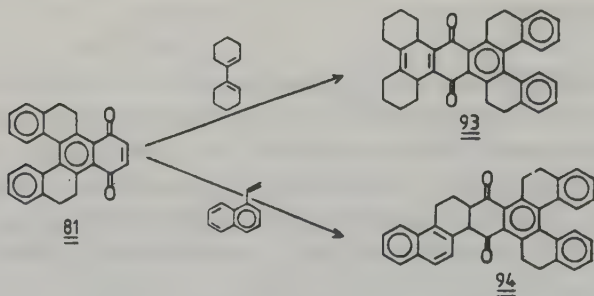


4.2.2. Umsetzungen der Phenanthropicenchinone 65a, 65b und 65c mit α,α' -Dibrom-1,2-benzochinodimethan, 1-Vinylnaphthalin und 1,1'-Bicyclohexenyl

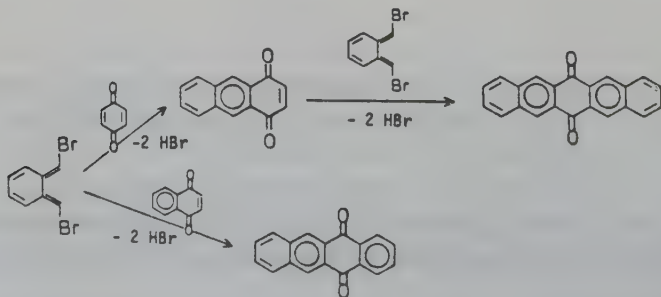
a) Lit.-Ergebnisse: Jedes endständige 1,4-Chinon kann als Dienophil dienen. So haben Zinke et al. das Naphthoperylenchinon 92 mit Perylen in siedendem Nitrobenzol unter Zusatz von Chloranil zur Reaktion gebracht⁸³.



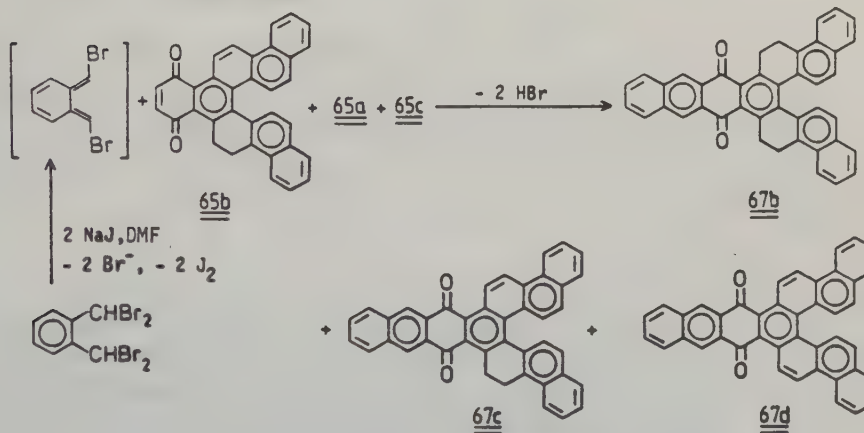
Clar und Stephen haben ein Benzofluoranthenchinon in überschüssigem 1,1'-Bicyclohexenyl umgesetzt⁹¹, Schmidt hat aus dem Naphthochrysenchinon 81 mit 1-Vinylnaphthalin und 1,1'-Bicyclohexenyl in siedendem Eisessig die Chinone 93 und 94 erhalten¹³⁸, wobei Luftsauerstoff als Oxidationsmittel wirkte. Auch zahllose Chinone sind zur Diels-Alder-Reaktion mit diesen beiden Dienen eingesetzt worden.



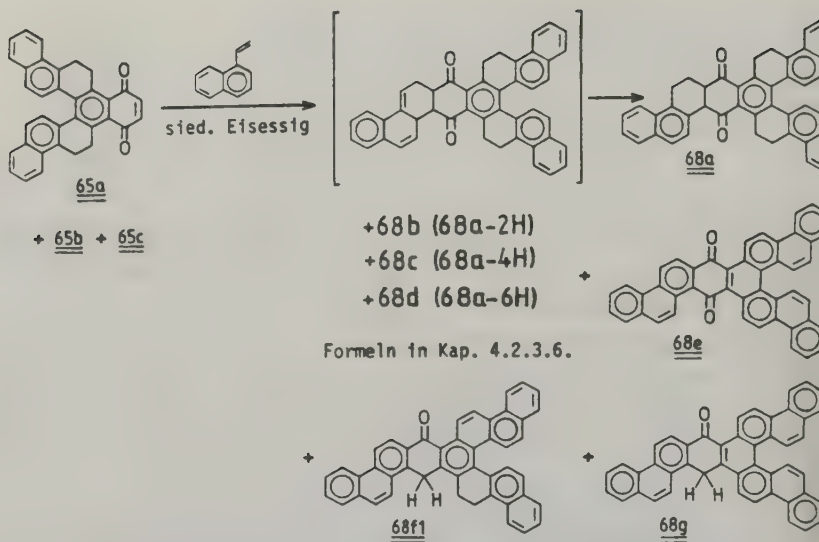
In situ erzeugtes α,α' -Dibrom-1,2-benzochinodimethan ist mit 1,4-Benzochinon, 1,4-Naphthochinon und 1,4-Anthrachinon umgesetzt worden⁹². Die Reaktion größerer Chinone mit dieser sehr reaktiven Dien-Zwischenstufe sollte möglich sein.



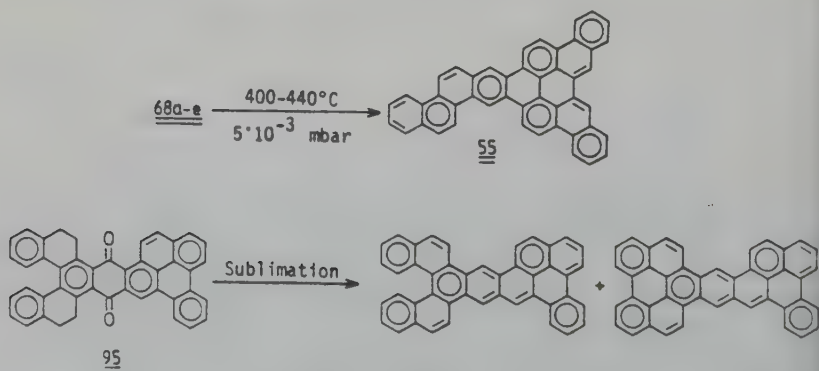
b) Umsetzung mit α,ω' -Dibrom-1,2-benzochinodimethan: Unter Cavas Bedingungen^{92a} wurde $\alpha,\alpha,\omega',\omega'$ -Tetrabrom-o-xylo^l mit Natriumiodid und einem Phenanthropicen-Gemisch, das hauptsächlich aus 65b bestand, in Dimethylformamid umgesetzt. Dabei isolierte man zu 98% ein Produkt das neben 67c und wenig 67b und 67d noch Ausgangsmaterial enthielt. Nach Auskochen mit wenig 1,2-Dichlorethan erhielt man zu 66% hinreichend reines, ziegelrotes Produkt 67b. Die Ausbeute bezogen auf das Dien 64 lag bei durchschnittlich 30%, war also vergleichbar mit derjenigen der einstufigen Darstellung von 67a.



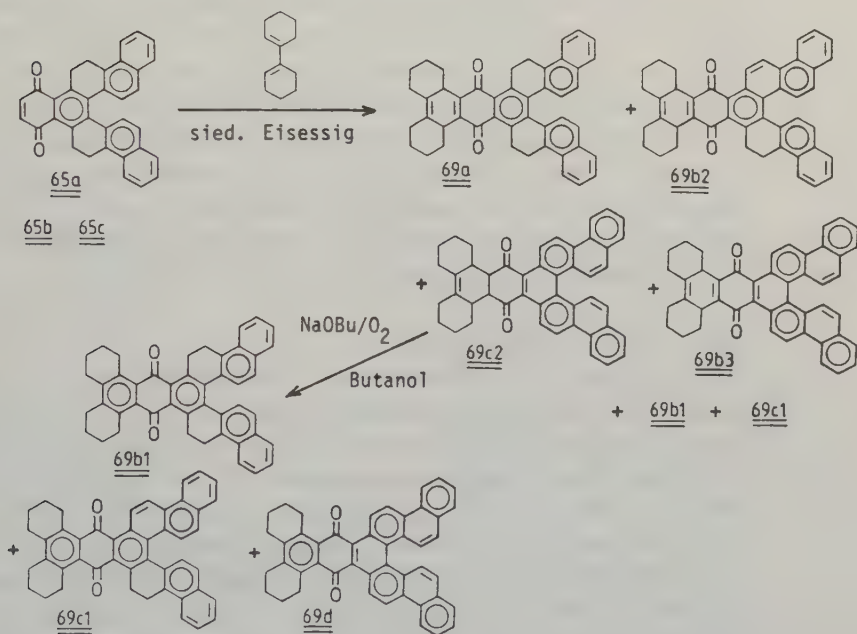
c) Umsetzung mit 1-Vinylnaphthalin: Während Schmidt bei der Umsetzung des Chinons 81 mit 1-Vinylnaphthalin in siedendem Eisessig reines 94 isolieren konnte¹³⁸, ergab meine Umsetzung eines Gemisches der Chinone 65a, 65b und 65c mit einem Oberschuß an 1-Vinylnaphthalin in siedendem Eisessig ein Produktgemisch, dessen Massenspektrum (260°) nicht nur die erwarteten Molekülpeaks von Ausgangsmaterial und den Verbindungen 68a-e (also alle Hydrierstufen, die entstehen können) aufwies, sondern auch noch intensive Peaks bei e/m 594 und 592, die wahrscheinlich die Molekülpeaks der Anthrone 68f und 68g oder der entsprechenden Phenole sind. Sie entstammen vermutlich einer Reduktion der Chinone 68d und 68e durch höhere Hydrierstufen von 68, wie z.B. 68a.



Weder durch Umkristallisieren noch durch Chromatographie konnte ein einheitliches Produkt erhalten werden. Beim Sublimationsversuch bei 400-450°C wurde überraschenderweise verunreinigtes Perylen 55 erhalten. Schmidt hat ähnliches bei der Sublimation des Chinons 95 beobachtet¹³⁸. Das Entstehen der Anthrone bzw. Phenole 68f und 68g könnte vermutlich durch Zusatz von Chloranil zur Reaktionsmischung vermieden werden.



d) Umsetzung mit 1,1'-Bicyclohexenyl: Die Reaktion von 65a-c mit überschüssigem 1,1'-Bicyclohexenyl in siedendem Eisessig verlief einheitlicher als die mit 1-Vinylnaphthalin. Im Massenspektrum des Produkts (210°C) treten vor allem die Molekülpeaks der Chinone 69a, 69b und 69c auf.



Die Dehydrierung des Reaktionsprodukts mit Natriumbutanolat/Sauerstoff in Butanol lieferte ein oranges bis rotes Produkt, das im Massenspektrum (220-260°C) die Molekülpeaks der Chinone 69b1, 69c1 und 69d aufwies. Trotz Aufarbeitung mit Schichtchromatographie wurde keine analysenreine Probe erhalten. Ein zufällig hauptsächlich aus 69c1 bestehendes Produkt ergab nach Umkristallisieren aus Benzol die besten Analysenwerte.

4.2.3. Zur Struktur der Chinone

Die synthetisierten Chinone haben alle Helicen-Charakter, sind also nicht planar und liegen als meist schlecht kristallisierende racemische Gemische

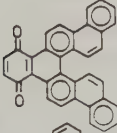
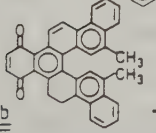
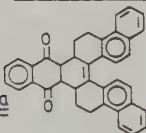
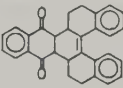
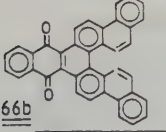
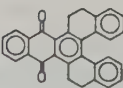
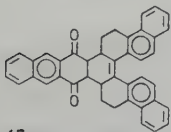
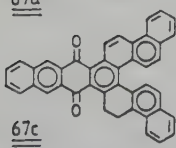
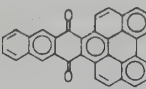
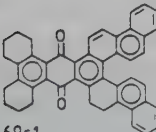
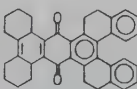
vor. Die Zuordnung von Hydrierstufen oder Strukturformeln ist nicht ganz trivial. Gute Analysewerte können nur von Material erhalten werden, das aus reinen Kohlenwasserstoffen umkristallisiert worden ist, andere Lösungsmittel werden eingeschlossen und sind auch bei hohen Temperaturen im Hochvakuum nur sehr schwer zu entfernen. Diese Werte sind jedoch nur ein erster Anhaltspunkt für das Vorliegen einer bestimmten Hydrierstufe, da die Daten von Chinonen, die sich lediglich durch zwei Wasserstoffatome unterscheiden, fast im Bereich der Fehlergrenze der Methode liegen. Nur in wenigen Fällen kann das ^1H -NMR-Spektrum den Strukturbeweis liefern, in den meisten Fällen sind die Spektren wenig aufschlußreich oder wegen Schwerlöslichkeit auch in warmem Nitrobenzol nicht erhältlich. IR-, UV- und Massenspektren können jedoch zusammen bei kritischer Auswertung die benötigte Information liefern. In Tab. 4 sind die IR- und UV-Daten der synthetisierten Chinone und einiger Vergleichschinone¹³⁸ zusammengefaßt.

4.2.3.1. Phenanthropicenchinon 65c

Die Aussagekraft von Massenspektren großer Chinone wie den vorliegenden konnte an Hand des vollständig dehydrierten Chinons 65c, das keine Signale aliphatisch gebundener Wasserstoffe im ^1H -NMR-Spektrum aufweist, teilweise eingegrenzt werden. Sein Massenspektrum wurde in Schritten von 20°C zwischen 240°C und 340°C registriert. Die relativen Peakintensitäten der Signalgruppe um den Molekülpeak sind in Tab. 5 zusammengefaßt. Erst ab 280°C treten die $\text{M}^+ + 1$ - und $\text{M}^+ + 2$ -Peaks und Signale höherer Massen wesentlich intensiver als nach dem Isotopenverhältnis berechnet auf, ab dieser Temperatur findet merkliche Hydrierung des Chinons in der Verdampfungskammer des Massenspektrometers statt. Auch wenn die Reduktionspotentiale der einzelnen Chinone unterschiedlich sind, kann diese Temperatur als Richtwert für das Auftreten von Hydrierung im Spektrometer dienen.

Das IR-Spektrum von 65c zeigt eine sehr niedrigfrequente C=O-Streckschwingungsbande bei 1645 cm^{-1} ; sie spricht ebenfalls für das Vorliegen eines völlig dehydrierten Chinons; die C=O-Bande des teilhydrierten Chinons 81 liegt bei 1653 cm^{-1} (s. Tab. 4). Im UV-Spektrum ist die längstwellige, intensitätsschwache Bande mit $\lambda_{\text{max}} = 472\text{ nm}$ und einer ganz schwachen Schulter bei $\lambda = 395\text{ nm}$ vom n- π^* -Typ.

Tab. 4: IR- und UV-Daten der synthetisierten Chinone (65-67, 69, 77) sowie einiger Vergleichs-Chinone (81, 88, 91 und 93)

Chinon	C=O (cm ⁻¹)	$\lambda_{\max}$ (nm)	Chinon	C=O (cm ⁻¹)	$\lambda_{\max}$ (nm)	Lit.
	1644	472		1653	408	138
<u>65c</u>			<u>81</u>			
	1652	498				
<u>77b</u> + <u>77a</u>						
	1689	341.5		1690	307	138
<u>66a</u>			<u>88a</u>			
	1662	453		1665	407 (s) 397	138
<u>66b</u>			<u>88b</u> + <u>88c</u>			
	1694	342.5				
<u>67a</u>						
	1670	473, 415		1667	515 412	138
<u>67c</u>			<u>91</u>			
	1670	427.5		1647	399	138
<u>69c1</u>			<u>93</u>			

Tab. 5: Relative MS-Signalintensitäten der Signalgruppe um den Molekülpeak von Chinon 65c bei Temperaturen von 240°-340°C und aus der Isotopenverteilung berechnete Werte für die Intensität der $M^{+}+1$ - und $M^{+}+2$ -Signale.

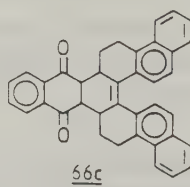
e/m	462	461	460	459	<u>458</u>	457	456
T(°C)							
240		1%	9%	37%	100%	15%	4%
260		2%	13%	28%	100%	15%	2%
280	2%	10%	32%	43%	100%	16%	3%
300	3%	11%	37%	47%	100%	13%	3%
320	8%	35%	100%	65%	70%	11%	4%
340	7%	29%	82%	53%	100%	18%	8%
Berechnet			14%	38%	100%		

4.2.3.2. Die Dimethylphenanthropicenchinone 77a und 77b

Das bereits in Kap. 3.2. beschriebene Reaktionsprodukt von Dien 51a mit 1,4-Benzochinon enthält nach den spektroskopischen Daten die beiden Verbindungen 77a und 77b. Im Massenspektrum ist 77b der Basispeak, während der Molekülpeak von 77a zu 54% (240°C) bzw. zu 45% (270°C) vertreten ist. Die C=O-Streckschwingungsbande im IR-Spektrum liegt bei 1653 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1664 cm^{-1} , was für eine höhere Hydrierstufe als der von 65c spricht. Das Vorhandensein von zwei Verbindungen folgt auch aus dem UV-Spektrum, wo zwei $n\text{-}\pi^*$ -Übergänge mit $\lambda_{\text{max}} = 498\text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}} = 425\text{ nm}$ zu beobachten sind. Der längstwellige Übergang ist gegenüber dem von 65c bathochrom verschoben, was zunächst überrascht; die beiden Methylgruppen scheinen eine außergewöhnlich starke Absenkung des LUMOs zu bewirken (s. auch Kap. 7.3.4.), während die Differenz zwischen HOMO und LUMO bei 77b und 65c ungefähr gleich groß sein muß, da der erste $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang mit $\lambda_{\text{max}} = 352\text{ nm}$ bei 77b wieder etwas kürzerwellig liegt als der von 65c ($\lambda_{\text{max}} = 360\text{ nm}$).

4.2.3.3. Die Addukte von 1,4-Naphthochinon an Dien 64

Das Octahydro-chinon 66a stellt den Gegenpol zum vollständig dehydrierten Chinon 65c dar. Die C=O-Streckschwingung im IR-Spektrum bei 1689 cm^{-1} belegt eindeutig das Strukturelement eines aromatischen Diketons in 66a. Das isomere Chinon 66c sollte eine C=O-Streckschwingungsfrequenz ähnlich der des 1,4-Naphthochinons (1660 cm^{-1}) aufweisen.



Das Massenspektrum von 66a wurde bei 220°C registriert. Die relativen Peak-Intensitäten der Signalgruppe um den Molekülpeak sind in Tab. 6 aufgeführt. Das M^+-2 -Signal ist in beiden Fällen nicht größer als dasjenige des Chinons 65c. Bei 250°C taucht allerdings ein bei 220°C nicht beobachtetes Signal bei M^+-4 mit 9% Intensität auf. Offensichtlich hat im Spektrometer eine Dehydrierung zu 66d stattgefunden (66d selbst zeigte bei 230°C ein deutliches Signal).

Der längstwellige, intensive Obergang im UV-Spektrum bei $\lambda_{\text{max}} = 341.5\text{ nm}$ ist vom $\pi-\pi^*$ -Typ.

Tab. 6: Relative MS-Signal-Intensitäten der Signalgruppe um den Molekülpeak von 66a bei 220°C und 250°C .

T($^\circ\text{C}$)	e/m						
	518	517	<u>516</u>	515	514	513	512
220	10.5%	44%	100%	5%	4%		
250	12%	45%	100%	3%	5%	4%	9%

Ganz anders liegen die Verhältnisse beim vollständig dehydrierten Chinon 66b, das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine aliphatisch gebundenen Wasserstoffe aufweist. Die längstwellige, schwache Bande im UV-Spektrum bei $\lambda_{\text{max}} = 453 \text{ nm}$ hat $n-\pi^*$ -Charakter. Die C=O -Streckschwingungsfrequenz im IR-Spektrum liegt bei 1662 cm^{-1} (zum Vergleich: das Chinon 88b absorbiert bei 1665 cm^{-1} , s. Tab. 4). Die einzige C-H -Streckschwingungsbande liegt bei 3050 cm^{-1} , ist also aromatischer Natur. Im Massenspektrum (270°C) wird bei $e/m = M^+ + 2$ ein Signal mit 26% Intensität beobachtet, also um einige Prozent stärker als der Isotopenverteilung entsprechend; es muß auf im Spektrometer hydriertes Chinon zurückzuführen sein.

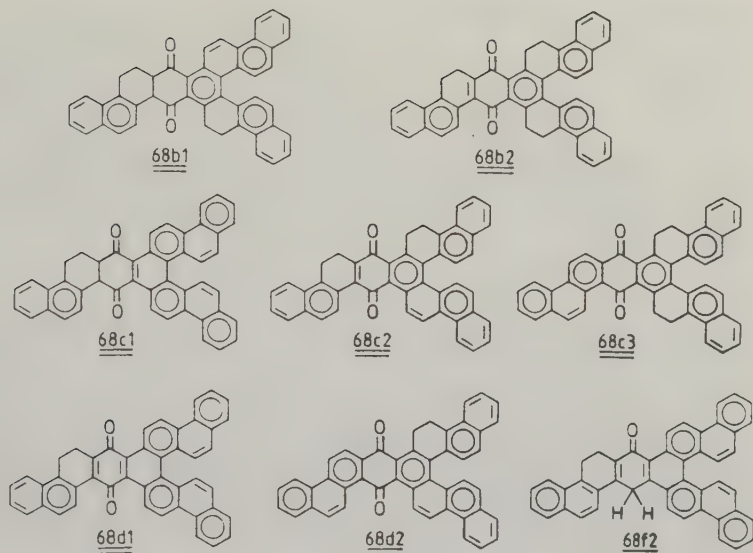
4.2.3.4. Die Chinone 67a und 67c

Das Octahydro-chinon 67a enthält wie 66a das Strukturelement eines aromatischen Diketons, was die C=O -Streckschwingungsfrequenz von 1694 cm^{-1} belegt. Die Bande hat eine Schulter bei 1664 cm^{-1} , die möglicherweise von einer dehydrierten Spezies stammt. Im Massenspektrum (240°C) von 67a ist zu 25% ein Signal bei $e/m = M^+ - 4$ vorhanden, das auf die Anwesenheit von 67b hinweisen könnte. Die längstwellige Bande im UV-Spektrum mit $\lambda_{\text{max}} = 342.5 \text{ nm}$ hat $\pi-\pi^*$ -Charakter und ist mit der längstwelligen Bande von 66a identisch, das den gleichen Chromophor aufweist. Eine Schulter bei $360\text{-}365 \text{ nm}$ ist möglicherweise dem überlagerten $n-\pi^*$ -Übergang zuzuordnen.

Im Massenspektrum des Dihydrochinons 67c ist bei $230\text{-}280^\circ\text{C}$ neben M^+ von 67c das Signal $M^+ - 2$ (M^+ von 67d) zu 10% vertreten (im Rohprodukt ist dieser Peak mit 25% vorhanden), es dürfte sich sehr wahrscheinlich nicht um im Spektrometer dehydrierte Substanz handeln. Das UV-Spektrum von 67c weist zwei intensitätsschwache langwellige Übergänge bei $\lambda_{\text{max}} = 473$ und 415 nm auf; auch die längstwellige Bande muß ihrer Intensität nach von 67c und nicht von 67d stammen (das vergleichbare Chinon 91 zeigt zwei Übergänge bei 515 und 412 nm , s. Tab. 4). Die C=O -Streckschwingungsbande liegt bei 1670 cm^{-1} (die des völlig dehydrierten 91 erscheint etwas niedrigerfrequent bei 1667 cm^{-1}).

4.2.3.5. Die Chinone und Anthrone 68a-g

Zur Analyse des Produktgemisches aus der Reaktion von 65a-c mit 1-Vinylnaphthalin konnten nur das Massenspektrum und das IR-Spektrum herangezogen

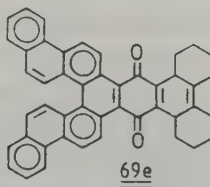


werden. In letzterem weist eine breite Bande bei $1652\text{--}1661\text{ cm}^{-1}$ und Schül-
tern bei 1690 , 1673 , 1666 und 1638 cm^{-1} auf das Vorhandensein von Chinonen
in mehreren Hydrierstufen hin. Im Massenspektrum (260°C) treten Signale der
Molmassen 616 (20%), 614 (38%), 612 (100%), 610 (93%), 608 (38%), 596 (38%)
und 594 (37%) auf. Die Molmasse 608 ist eindeutig 68g zuzuordnen, die Masse
 616 dem Chinon 68a unter der Voraussetzung, daß das Primäraddukt unter den
Reaktionsbedingungen vollständig isomerisiert ist. Die Masse 610 kann zwei
Isomeren zugeordnet werden, (68d1 und 68d2), die Masse 612 drei Isomeren
(68c1, 68c2 und 68c3), die Masse 614 wiederum zwei Isomeren (68b1 und 68b2).
Die Massen 592 und 594 sind mit Sicherheit keine Fragmentpeaks ($M^+ - 16$ er-
scheint bei den anderen Chinonen bis 340°C höchstens mit einer Intensität
von 10%), sie gehören zum Anthron 68g und dessen isomerem Phenol bzw. zu
68f1 und 68f2 und den isomeren Phenolen. Falls vollständige Isomerisierung
zum Aromaten stattgefunden hat, können also fünfzehn verschiedene Komponen-
ten im Produktgemisch sein (sonst wären es noch weitere sechs), die außerdem
alle Racemate sind. Es ist also wenig erstaunlich, daß weder durch Kristal-
lisation noch durch Chromatographie ein einheitliches Produkt erhalten wer-
den konnte. Im Dünnschichtchromatogramm sind mindestens sieben dicht bei-
einander liegende Komponenten zu erkennen.

4.2.3.6. Die Chinone 69a-d

Das Rohprodukt der Umsetzung von 65a-c mit 1,1'-Bicyclohexenyl ist ein Chinongemisch, nach dessen Massenspektrum (210°C) die Chinone 69a-c anwesend sein können. Die breite C=O-Bande im IR-Spektrum weist ein Maximum von 1650 cm^{-1} auf, was für die Anwesenheit der Verbindungen 69a, 69b2 und 69c2 spricht, die den Chinonen 65a-c spektroskopisch ähneln; ausgeprägte Schultern bei 1668 und 1694 cm^{-1} deuten auf die Anwesenheit von 69b1 und einem Diketon wie 69b3 hin.

Die Struktur der nicht ganz analysenreinen Verbindung 69c1, die laut Massenspektrum (220°C) auch die beiden Chinone 69b1 und 69d (jeweils 35%) enthält, ist eindeutig. Die C=O-Streckschwingungsfrequenz im IR-Spektrum liegt mit 1670 cm^{-1} (mit Schultern bei 1654 cm^{-1} und 1681 cm^{-1}) erwartungsgemäß etwas höher als bei 66b (1662 cm^{-1}) und wie beim Dihydrochinon 67c, die längstwellige Absorption im UV mit $\lambda_{\text{max}} = 427.5 \text{ nm}$ etwas kürzerwellig als die von 66b (453 nm). Läge das Isomere 69e vor, sollten die IR- und UV-Daten denen von 65c ähneln.

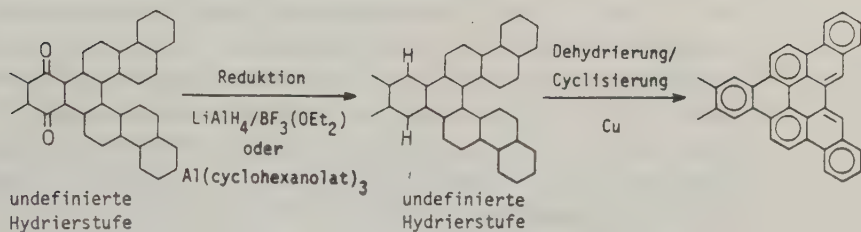


4.3. Perylene aus den Chinonen 65-69

4.3.1. Zur Nomenklatur; Allgemeines zur Synthese und Analytik

a) Zur Nomenklatur: Die in diesem Kapitel beschriebenen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe 52-56 weisen alle UV-Spektren mit Perylencharakter auf. Nach dem Ring Index sind sie jedoch mit Ausnahme von 52 nicht als solche zu benennen; ein Name, der sich vom Perylen ableitet und somit den spektroskopischen Eigenschaften gerecht wird, wird in Klammern angegeben.

b) Zur Synthese: Die Synthesen der Perylene 52-56 aus den Chinonen 65-69 verlaufen alle nach dem gleichen Schema:



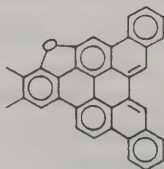
Die in der Lit. zur Verfügung stehenden Reduktionsmethoden wurden bereits in Kap. 3.3. aufgeführt und kommentiert. Die Zink-Staub-Schmelze und die Zink/Pyridin/Eisessig-Methode wurden in einzelnen Fällen erprobt, brachten aber keine guten Resultate. So wurden die Reduktionen im präparativen Maßstab ausschließlich mit LiAlH_4 und Aufarbeitung mit Bortrifluorid-etherat oder mit Aluminium-tris-cyclohexanolat durchgeführt. Da für die Reduktionen die verschiedensten Hydrierstufen der Chinone 65-69 eingesetzt wurden, waren auch die Reduktionsprodukte meist Gemische, die anhand ihres IR-Spektrums auf eine gelungene Reduktion überprüft, aber sonst nicht näher untersucht oder aufgetrennt wurden.

Die Dehydrierung/Cyclisierung dieser Produkte, bei der sorgfältig auf Ausschluß von Säure-Spuren geachtet werden mußte (sonst kann es zu Kondensationsreaktionen kommen), wurde immer mit aktiviertem Kupferpulver (s. Experimenteller Teil) bei 400°C unter Kohlendioxidatmosphäre durchgeführt. Clar hatte festgestellt, daß das billigere Kupferpulver meist genau so gute, wenn nicht bessere Resultate als Palladium/Holzkohle liefert¹⁴² (aus letzterem sind große polycyclische Aromaten manchmal schwierig zu entfernen).

c) Zur Analytik: Das wichtigste Reinheitskriterium für die Perylene 52-56 stellte das UV-Spektrum dar. Das Verhältnis von Maxima zu Minima und von der p-Bande zur β -Bande ist umso größer, je reiner eine Substanz ist¹⁴³. Fremdbanden können besonders im Verein mit den Fluoreszenz-Spektren oft erkannt werden. Die reinste Fraktion einer Verbindung wurde auf diese Weise ausge-

sucht und elementaranalytisch und massenspektroskopisch charakterisiert. Das Massenspektrum lieferte weitere Hinweise zur Reinheit: nur die Signalgruppe um den Molekülpeak (von $M^+ + 3$ bis $M^+ - 3$ oder $M^+ - 4$) und die Gruppe um M^{2+} gehören zum Aromaten, andere Zerfallspeaks treten höchstens mit Intensitäten unter 1% auf. Alle übrigen Signale oberhalb von M^{2+} sind Verunreinigungen zuzuschreiben. Eine quantitative Auswertung ist allerdings nicht ohne weiteres möglich, da die Peak-Intensitäten der einzelnen Verunreinigungen sehr stark von der Temperatur abhängen. Auch das Fluoreszenz-Spektrum kann zur Reinheitskontrolle herangezogen werden. Die in Emission beobachteten Banden können mittels Fluoreszenz-Anregung (s. Kap. 7.3.) auf ihre Zugehörigkeit zu Verunreinigungen überprüft werden.

Sauerstoffhaltige Verunreinigungen machen sich in der Elementaranalyse bemerkbar. Die häufigsten Verunreinigungen der Perylene stellen Verbindungen der Masse $M^+ + 14$ dar. Es sind sehr wahrscheinlich cyclische Ether mit folgendem Strukturelement¹⁴⁴:



Stärkeres Auftreten dieser Verunreinigungen im Massenspektrum und zu niedriger Kohlenstoffgehalt in der Elementaranalyse sind korreliert. In den Roh-Sublimationsprodukten aus Kupfer waren oft einige Prozent dieser Verbindungen enthalten, die sich auch durch Vorhandensein von Vorbanden im UV-Spektrum bemerkbar machten. Durch Umkristallisieren allein konnten sie meist nicht entfernt werden. Bei der Heißfiltration der 1,2,4-Trichlorbenzol-(TCB)-Lösung über Kieselgel und eventuell noch über Aluminiumoxid (basisch, Aktivitätsstufe 1) wurde der größte Teil der sauerstoffhaltigen Verunreinigungen adsorbiert. Lediglich das Perylen 55 konnte auch auf diese Weise nicht ganz analysenrein gewonnen werden.

Verunreinigungen, die ebenfalls Kohlenwasserstoffe sind, machen sich auch bei hohem Anteil nicht in der Elementar-Analyse bemerkbar. Umkristallisieren ist die beste Methode zur weitgehenden Entfernung. Durch Sublimation ist keine Trennung zu erzielen, da die Flüchtigkeiten meist sehr ähnlich sind.

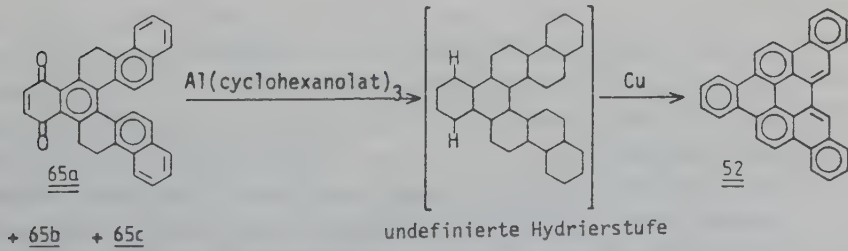
Säulenchromatographie dieser schwerlöslichen Perylene ist nur bei geheizter Säule und einem hochsiedenden Eluens wie beispielsweise 1,2,4-Trichlorbenzol möglich, selbst dann kristallisiert ein großer Teil der Verbindung auf der Säule aus, so daß das Verfahren sehr verlustreich ist. Da die Perylene als Ausgangsmaterial für die Coronensynthesen benötigt wurden, wurde diese Reinigungsmethode nicht angewendet. Abtrennung sehr ähnlicher Kohlenwasserstoffe wäre vermutlich nur mit Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie möglich. Der Umgang mit so schwerlöslichen Verbindungen erfordert aber ein spezielles Know-how, das nicht vorhanden war.

Die Struktur der Perylene, d.h. die Unterscheidung von möglichen Isomeren, ist durch die Übereinstimmung von berechneten und beobachteten Ionisationspotentialen (mit Ausnahme von 55) und UV-Spektren gesichert. Eine ausführliche Diskussion der spektroskopischen Daten wird in Kap. 7. vorgenommen. Ein chemischer Strukturbeweis liegt im Erhalten der erwarteten Reaktionsprodukte der Umsetzung mit MSA und anschließender Decarboxylierung.

4.3.2. Die einzelnen Perylene

4.3.2.1. Dibenzo[b,n]naphtho[1,2,3,4-ghi]perylen (52)

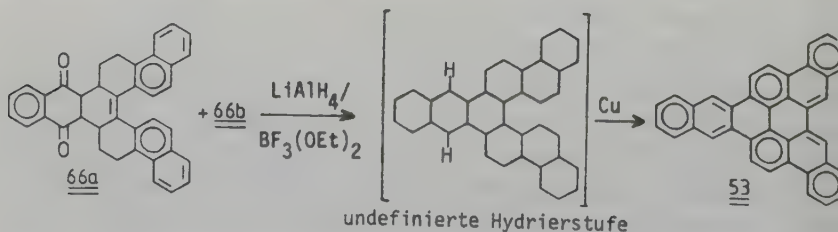
Endständige Chinone sind oft besonders schwierig zu reduzieren^{83,50b}. Die Reduktion des Chinongemisches 65a-c mit LiAlH_4 schien dies zu bestätigen. Nach der Umsetzung mit Kupferpulver erhielt man das Perylen 52 lediglich zu 8%. Umso überraschender war das Resultat der Reduktion mit Aluminium-tris-cyclohexanolat und der Dehydrierung des Produkts mit Kupfer, die 52 zu 47% lieferte. Diese Methode stellt eine große Verbesserung gegenüber der Zink-Staub-Schmelze dar, mit der Clar und Ironside aus 2 g des dem Chinon 65a ähnlichen Chinons 81 nur wenige Kristalle des Perylens erhielten^{50,82} (s. Schema 1, Vb); sie scheint sich für endständige Chinone besonders zu eignen, wie Eilfeld an einem ähnlichen Beispiel bestätigt hat¹⁴⁵.



Zur Reinigung wurde das bräunliche Rohprodukt mehrmals aus TCB mit Heißfiltration über Kieselgel und Aluminiumoxid umkristallisiert und resublimiert. Die laut UV-Spektrum reinste Fraktion mit richtigen Elementaranalysenwerten wies im Massenspektrum zu 1% ein Signal mit $M^+ + 24$ auf (vermutlich eine Verunreinigung, die zwei Stickstoffatome enthält) sowie ebenfalls zu 1% Signale bei $e/m = 396$ und 398 unbekannter Herkunft. Im Fluoreszenz-Emissionsspektrum deutete eine schwache Bande bei 411 nm auf eine Verunreinigung, die kürzerwellig absorbiert als 52. Im Fluoreszenzanregungsspektrum ($\lambda_{Em} = 547\text{ nm}$) waren Fremdbanden bei 468 und 474 nm zu erkennen, die vermutlich der Verunreinigung mit Masse 450 zuzuschreiben sind.

4.3.2.2. Benzo[vwx]phenanthro[10,10a,1,2-ijk]hexaphen ("Anthra[1,2,3,4-ghi]dibenzo[b,n]perylene") (53)

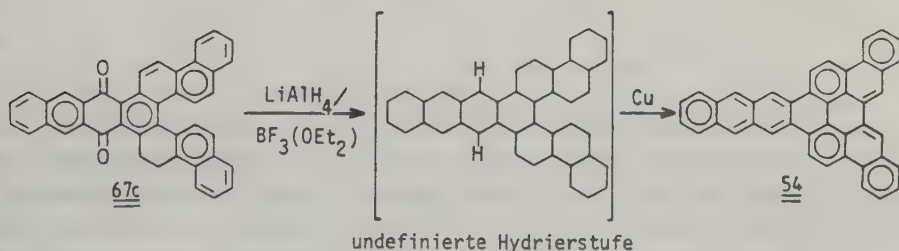
Für die Reduktion und Dehydrierung zu 53 wurde ein Chinongemisch eingesetzt, das zum größten Teil aus 66a (das ja eigentlich ein Diketon ist) und nur zu einem kleinen Teil aus dem dehydrierten Chinon 66b bestand. Die Reduktion wurde mit LiAlH_4 und Bortrifluorid-etherat durchgeführt. Nach der Dehydrierung/Cyclisierung des Reaktionsproduktes mit Kupfer erhielt man 53 zu 40%. Die Ausbeute ist wieder erheblich besser als die von Clar und Ironside bei der Reduktion des analogen Chinons 88a mit der Zink-Staub-Schmelze erzielte. Die Reduktion von 66a verläuft vermutlich über einen Dialkohol, der durch das Kupfer dehydratisiert wird.



Obwohl das Perylen nach der Sublimation aus dem Kupferpulver analysenreiner war, wurde seine heiße Trichlorbenzol-Lösung über Kieselgel filtriert; Kristallisation und Resublimation lieferten ein Produkt, dessen UV-Spektrum nach obigen Kriterien erheblich verbessert war und dessen einzige Signale im Massenspektrum oberhalb M^{2+} mit einer Intensität über 1% der $M^+ + 14$ Peak (1.4%) und derjenige mit der halben Masse ($M + 14$) $^{2+}$ (1%) waren (abgesehen natürlich von der Gruppe um den Molekülpeak). Im Fluoreszenz-Anregungsspektrum ($\lambda_{Em} = 488.2\text{ nm}$) sah man schwache Fremdbanden bei 468 , 473 und 481 nm .

4.3.2.3. Dibenzo[p,vwx]phenanthro[10,10a,1,2-ijk]hexaphen ("Dibenzo[b,n]traceno[1,2,3,4-ghi]perylene") (54)

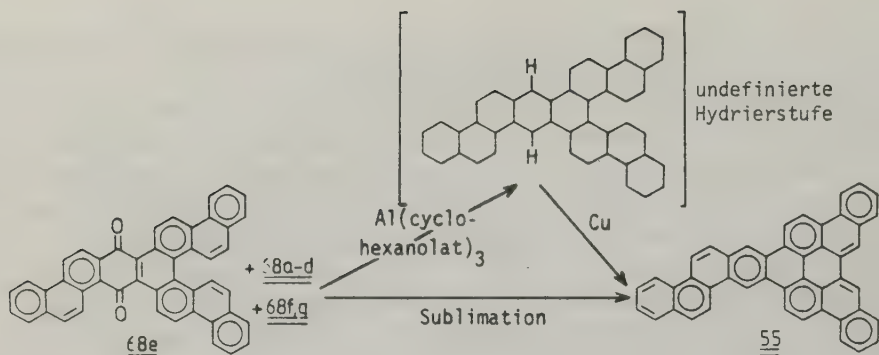
Für die Reduktion mit LiAlH_4 wurde ziemlich reines Chinon 67c eingesetzt. Nach der Umsetzung des rohen Reduktionsproduktes mit Kupferpulver erhielt man das Perylen 54 zu 27%. Die Reduktion mit der Zink-Staub-Schmelze, die in diesem Fall auch getestet wurde, lieferte eine Ausbeute unter 1%, der Reduktionsversuch mit Zink/Pyridin/Eisessig war völlig erfolglos.



Das rote Sublimationsprodukt aus dem Kupfer war analysenrein, zeigte jedoch im Massenspektrum einen $M+14$ -Peak von 6%. Es wurde aus Trichlorbenzol umkristallisiert. Die hellste Fraktion wies nach Resublimation das beste UV-Spektrum auf. Im Massenspektrum waren keine Verunreinigungen mit Intensitäten von mehr als 0.5% zu sehen, im Fluoreszenzspektrum tauchten keine Fremdbanden auf.

4.3.2.4. Benzo[vwx]naphtho[1,2-o]phenanthro[10,10a,1,2-hij]hexaphen ("Dibenzo[b,n]benzo[2,3]chryseno[8,9,10,11-ghi]perylene") (55)

Die Reduktion des rohen Chinon- und Anthrongemisches 68a-g wurde mit Aluminium-tris-cyclohexanolat durchgeführt. Die Ausbeute nach der Umsetzung des Reduktionsproduktes mit Kupferpulver betrug lediglich 15%. Da rohes Chinon eingesetzt wurde, kann nicht beurteilt werden, ob diese Reduktionsmethode für große mittelständige und sterisch gehinderte Chinone allgemein nicht so gute Resultate liefert. Energische Sublimation des rohen Chinongemisches lieferte ebenfalls das Perylen 55, allerdings in wenig reinem Zustand (s. Kap. 4.2.2.c).

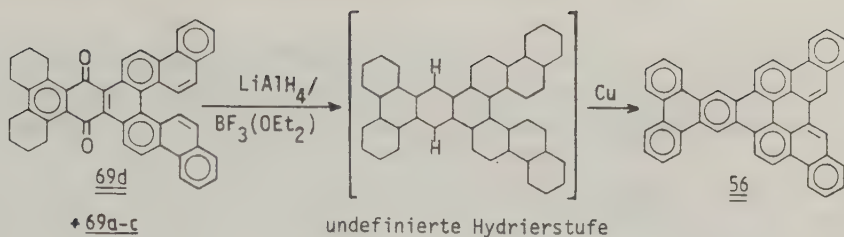


Das dunkelgelbe Sublimationsprodukt aus dem Kupferpulver war zwar analysenrein, wies aber im UV-Spektrum bei 477.5 nm eine starke Vorbande auf, die auf das Vorhandensein eines cyclischen Ethers hindeutete. Es wurde aus Nitrobenzol und TCB mit Heißfiltration über Kieselgel umkristallisiert. Bei der hellsten und laut UV-Spektrum reinsten Fraktion beobachtete man im Massenspektrum den M^+14 -Peak nur noch zu 1%. Drei weitere Signale zu 1% bei $e/m = 582$, 552 und 526 könnten von beigemengten Kohlenwasserstoffen herrühren. Die Vorbande im UV-Spektrum war immer noch etwas vorhanden; Vorbanden bei 463, 468 und 474 nm waren auch im Fluoreszenz-Anregungsspektrum ($\lambda_{\text{Em}} = 486 \text{ nm}$) zu beobachten.

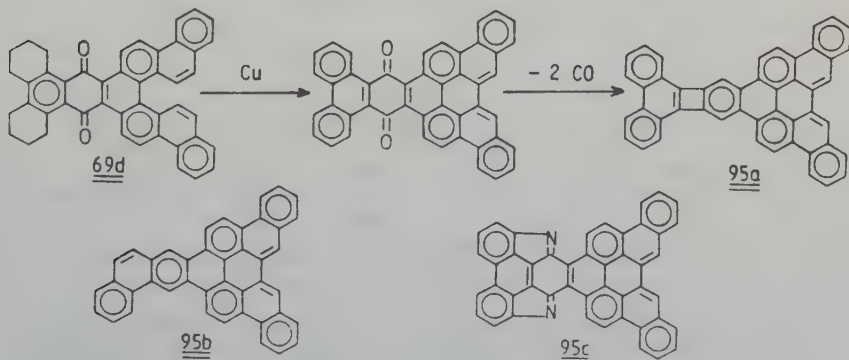
Die Struktur dieses Perylens ist nicht durch das PE-Spektrum gesichert, wohl aber die des daraus synthetisierten Coronens, so daß kein Zweifel an ihrer Richtigkeit besteht.

4.3.2.5. Tribenzo[o,q,vwx]phenanthro[9,8a,8,7-hij]hexaphen ("Dibenzo[b,n]-dibenz[1,2;3,4]anthra[6,7,8,9-ghi]perylene") (56)

Zur Reduktion zum Kohlenwasserstoff mit LiAlH_4 wurde eine Mischung aus primärem Diels-Alder-Produkt (Chinone 69a-c) und Dehydrierungsprodukt (Chinone 69b-d) eingesetzt. Das Rohprodukt wies noch eine schwache C=O-Bande im IR-Spektrum auf. Nach der Dehydrierung des Reduktionsproduktes mit Kupferpulver erhielt man das Perylen 56 zu nur 5.4%. Die schlechte Ausbeute kann mit sterischer Hinderung an den Reduktionspositionen des Chinons, vor allem aber mit der Labilität des Kohlenstoffgerüsts des Reduktionsproduktes erklärt werden.



Trotz mehrfachem Umkristallisieren aus TCB mit Heißfiltration über Kieselgel und Aluminiumoxid konnte dieses Perylen als einziges nicht ganz analysenrein gewonnen werden. Im Massenspektrum ist der $\text{M}^+ + 14$ -Peak noch mit 3% Intensität vertreten. Drei Signale bei $e/m = 600$ (3%), 550 (6%) und 526 (2%) rühren ebenfalls von Verunreinigungen her. Die Masse 600 kommt vermutlich der Diazaverbindung 95c zu, die bei der Pyrolyse mit dem von der Aktivierung her ammoniakhaltigen Kupferpulver (s. Exp. Teil) aus restlichem Chinon entstanden sein kann: auch bei fast allen anderen Perylenen und Coronen ist ein $\text{M} + 24$ -Peak, allerdings mit sehr schwacher Intensität, vorhanden. Der relativ intensive Peak der Masse 550 ($\text{M}^+ - 26$) könnte von dem Pyrolyse-Produkt 95a stammen, das im Kupfer aus Chinon-Resten entstehen könnte; solche Reaktionen sind bekannt¹⁴⁶. Das Signal der Masse 526 ($\text{M}^+ - 50$) rührt vermutlich von einem Kohlenwasserstoff 95b her, der durch Abspaltung eines Cyclohexanringes im Kupfer gebildet werden könnte. Im Fluoreszenz-Anregungsspektrum ($\lambda_{\text{Em}} = 480 \text{ nm}$) waren Vorbanden bei 468 und 474 nm zu beobachten.



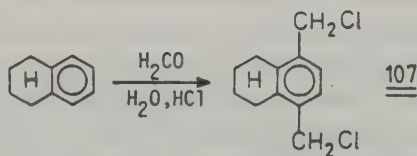
5. Perylene aus dreifachen Dehydrophotocyclisierungsreaktionen

Die Bis-(aryl-vinyl)-arylene 70, 72 und 73 wurden über doppelte Wittig-Reaktionen hergestellt und auf ihre Reaktivität bezüglich einer dreifachen Dehydrophotocyclisierung zu den Perylenen 75, 76 und 58 untersucht.

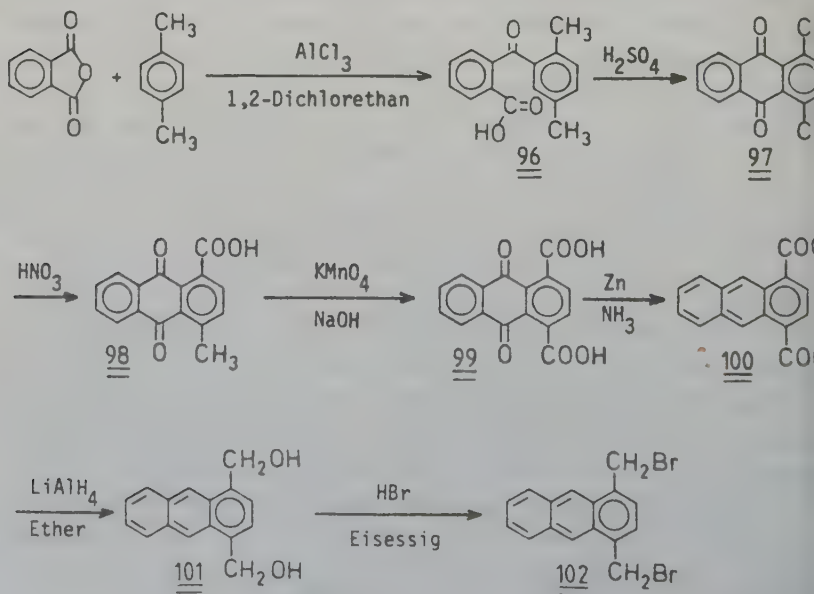
5.1. Synthese der Ausgangsmaterialien

5.1.1. Die Dihalogenide

5,8-Bis-chlormethyl-tetralin (107) kann durch doppelte Chlormethylierung mit wäbrigem Formaldehyd in konz. Salzsäure unter Einleiten von Chlorwasserstoff einstufig aus Tetralin gewonnen werden¹⁹⁶ (bei der Aufarbeitung ist Vorsicht geboten, da carcinogene Chlormethylether als Nebenprodukte entstehen).



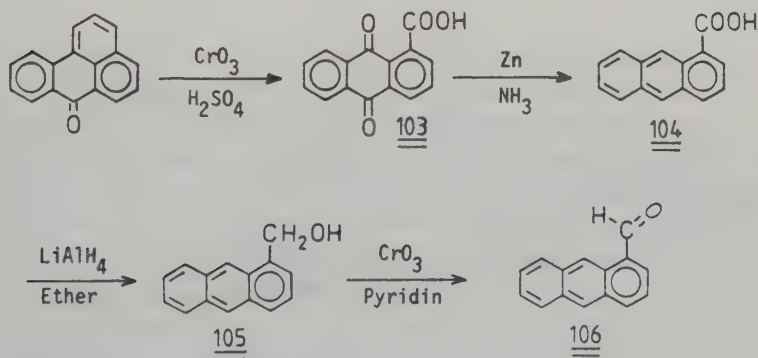
Die wesentlich aufwendigere Synthese des 1,4-Bis-brommethyl-anthracens (102) erfolgt über sieben Stufen nach folgender Reaktionssequenz:



Die Friedel-Crafts-Acylierung von p-Xylol mit Phthalsäure-anhydrid wurde statt im giftigen, schwerflüchtigen 1,1,2,2-Tetrachlorethan¹⁴⁷ vorteilhaft in 1,2-Dichlorethan durchgeführt. Beim Ringschluß von 96 zum Dimethylanthrachinon 97¹⁴⁸ in konz. Schwefelsäure darf nicht überhitzt werden. Die Oxidation von 97 zur Dicarbonsäure 99, für die mehrere Wege beschrieben sind,^{147,148} wurde von mir sehr einfach nach einer Analogievorschrift von Clar¹⁵⁰ zweistufig über 98 durchgeführt. Die Reduktion von 99 zur Anthracendicarbonsäure 100 mit Zink in verd. Ammoniak verläuft problemlos¹⁴⁸. 100 wurde in der Lit. vor der Reduktion mit LiAlH_4 verestert¹⁵¹. Bei der Verwendung von reiner Carbonsäure 100 gelang mir die Reduktion zum Dialkohol 101 direkt mit der gleichen Ausbeute. Die Bromierung von 101 in bromwasserstoffgesättigtem Eisessig liefert das gewünschte 1,4-Bis-brommethyl-anthracen 102¹⁵¹.

5.1.2. Die Aldehyde

1-Naphthaldehyd ist im Handel erhältlich. Für den Anthracen-1-carbaldehyd (105) gibt es mehrere Darstellungsmöglichkeiten^{152,153}. Die folgende vierstufige Synthesesequenz erschien mir die einfachste:^{153,154,155}



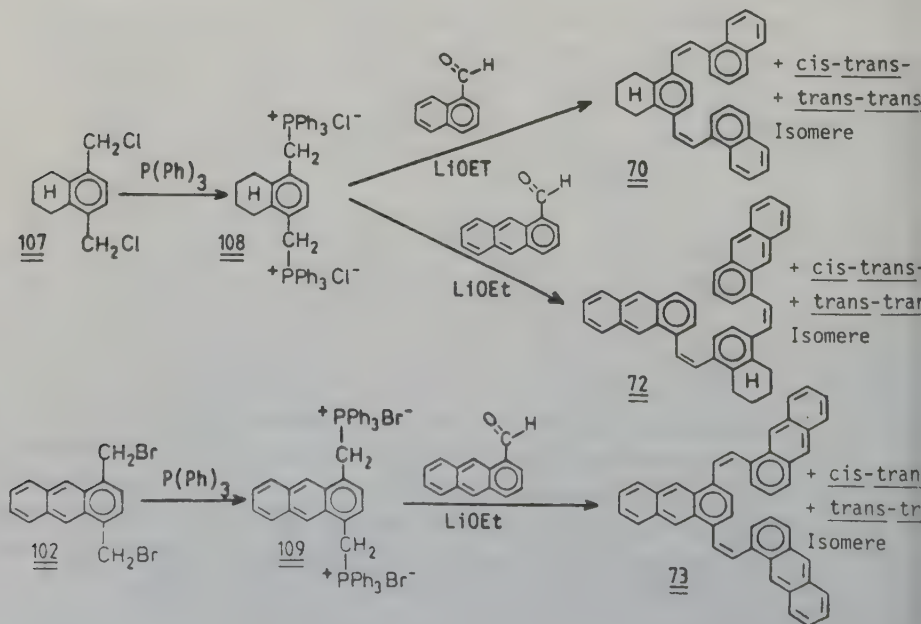
Die Oxidation des Benzanthrone zur Carbonsäure 103 mit Chrom (VI)-oxid in konz. Schwefelsäure¹⁵⁵ verläuft wegen der starken Kohlendioxid-Entwicklung unter heftigem Schäumen, man muß in sehr großen Gefäßen arbeiten. Ein Umfällen der rohen Säure 103 kann unterbleiben, da beim unbedingt erforderlichen Umkristallisieren aus konz. Salpetersäure vollständige Oxidation der

Seitenkette zur Carbonsäure erfolgt, die erzielte Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Reduktion von 103 mit Zink in verd. Ammoniak liefert die Anthracencarbonsäure 104,¹⁵⁴ die vor der Reduktion mit LiAlH_4 zum Alkohol 105 in der Lit. verestert wird¹⁵³. Dieser Schritt erwies sich als überflüssig, die direkte Reduktion von 104 mit LiAlH_4 in Ether brachte gute Resultate. Durch Oxidation von 105 mit Chrom (VI)-oxid in Pyridin erhielt man den erwünschten Aldehyd 106.¹⁵³

5.2. Die Wittig-Reaktionen

Die Bis-triphenylphosphonium-Salze 108 und 109 der Dihalogenide 107 und 102 wurden in Dimethylformamid hergestellt^{159,160}. 109 ist sehr hygroskopisch.

Die Wittig-Reaktionen wurden nach einer Analogievorschrift für die doppelte Wittig-Reaktion des Triphenylphosphonium-Salzes von α, α' -Dichlorp-xylol mit 1-Naphthaldehyd durchgeführt^{159,160}. Das Salz und der Aldehyd wurden in Ethanol vorgelegt und eine frisch hergestellte Lithium-ethanolate Lösung wurde zugetropft.



Die Reaktion zum gelben 5,8-Bis-(β -[1]naphthyl-vinyl)-tetralin (70) verlief problemlos und lieferte 70 zu 80%. Das trans-trans-Isomere konnte durch Erhitzen mit Iod in Ethanol unter Lichtausschluß¹⁵⁹ rein gewonnen werden.

Die Aufarbeitung der Reaktion zum gelben bis orangen 5,8-Bis-(β -[1]-anthryl-vinyl)-tetralin 72 war schwierig und verlustreich, da dieses als klebriges Harz anfiel. Durch Chromatographie über Aluminiumoxid erhielt man eine gelbe und eine orange Fraktion. Die gelbe Fraktion wurde charakterisiert. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte in der Vinylregion unterhalb $\delta = 7.15$ nur ein ganz schwaches Signal bei $\delta = 6.90$, das einem cis-Isomeren zugeschrieben werden kann. Es scheint sich also hauptsächlich um das trans-trans-Isomere zu handeln, dessen vinylische Wasserstoffatome laut Rechnung eine chemische Verschiebung von 6.99 ppm aufweisen sollten.¹⁵⁶ Ob das Signal unter dem der aromatischen Wasserstoffe liegt, konnte durch Integration leider nicht gezeigt werden, da das starke Signal des Lösungsmittels (deuteriertes Benzol) im Fourier-Transform-Spektrum eine Auswertung nicht erlaubte. Der längstwellige Übergang im UV-Spektrum liegt bei $\lambda_{\max} = 401 \text{ nm}$.

Das rohe, rotbraune 1,4-Bis-(β -[1]anthryl-vinyl)-anthracen 73 fiel in guter Ausbeute an. Es wurde zunächst umkristallisiert. Leider stellte sich dann heraus, daß ein großer Teil des Produkts photooxidiert war. Durch Chromatographie über Aluminiumoxid konnte eine orange-rote, analysenreine Fraktion gewonnen werden. Die längstwellige Bande in UV-Spektrum liegt bei $\lambda_{\max} = 436 \text{ nm}$. Es ist ungeklärt, um welches Isomere es sich handelt, die Aufnahme des Fourier-Transform-¹H-NMR-Spektrum war wegen zu schlechter Löslichkeit in Benzol gescheitert.

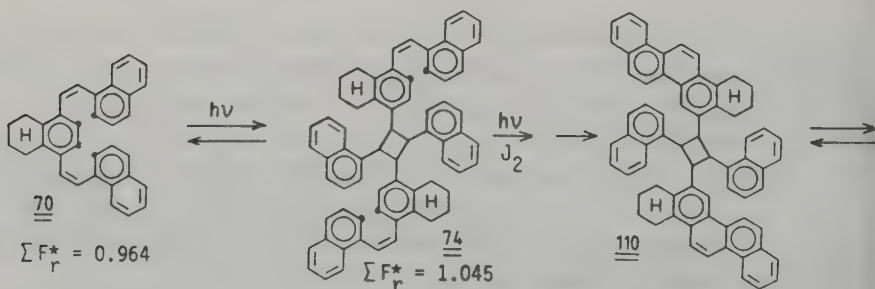
5.3. Dehydrophotocyclisierungen

5.3.1. Die Belichtung von 70

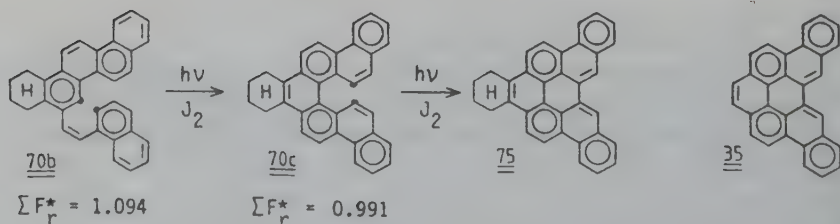
Der erste Belichtungsversuch von 70 wurde in Cyclohexan (spektroskopische Qualität) mit einer Quecksilber-Hochdruck-Tauchlampe durch Quarz durchgeführt. Dabei entstanden nur farblose, völlig unlösliche Produkte. Beim zwei-

ten Versuch wurde mit einer 500-W-Wolframlampe in Gegenwart von Iod und Luftsauerstoff von außen durch Duran bestrahlt, bis die breite UV-Bande von 70 mit $\lambda_{\max} = 354 \text{ nm}$ nach 3 Tagen völlig verschwunden war. Man ließ die Lösung, die während der Bestrahlung unter Rückfluß kochte, abkühlen und saugte den gelben Niederschlag ab. Da dieser erst unter 350 nm absorbierte wurde er von neuem in siedendem Cyclohexan gelöst und mit einer Quecksilber Hochdruck-Tauchlampe in Gegenwart von Iod und Luftsauerstoff unter Rückfluß drei Stunden durch Duran bestrahlt. Es entstand sofort ein grünlicher Niederschlag. Das UV-Spektrum zeigte, daß es sich um rohes Tetrahydro-perylen 75 handelte, es war bis auf eine kleine Verschiebung der Bandenlagen identisch mit dem von Biermann erhaltenen Spektrum des Tribenzoperylens 35⁵⁵. Die Rohausbeute an 75 betrug 46%, also weit mehr als die der dreifachen Dehydrophotocyclisierung des Distyrylbenzols 39 zum Benzoperylen 45.

Die Natur des isolierten Zwischenprodukts wurde nicht aufgeklärt. Eine versuchte chromatographische Auftrennung erbrachte, daß es sich um mehrere Verbindungen handeln mußte. Es ist denkbar, daß die Reaktion wie im Fall des Distyrylbenzols 39⁷⁴ über Dimere wie 74 verläuft, da in den UV-Spektren fas-



und andere Isomere



aller Fraktionen eine starke Bande bei 367 nm zu sehen war, die die p-Bande des Chrysens sein könnte, das als Chromophor beim Cyclisierungsprodukt 110 auftauchen würde. Mit dem Entstehen von 75 aus dem helicenartigen Zwischenprodukt 70c ist wieder eine Ausnahme zu Laarhovens Kriterium der Summe der freien Valenzen (s. Kap. 2.1.4.) gefunden worden.

Das Endprodukt 75 ist photooxidabel, bei längerem Stehen am Licht in TCB-Lösung färbt sich diese von Gelb nach Rot. Das Ausfallen aus der Cyclohexan-Lösung während der Photoreaktion verhindert jedoch die Oxidation. Für die Reaktion muß Cyclohexan in spektroskopischer Qualität verwandt werden, in benzolhaltigem Cyclohexan bildet sich kein Produkt. Bestrahlt man von Anfang an mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe durch Duran, halbiert sich die Ausbeute. Die Lösung färbt sich rasch rot und bildet offensichtlich einen inneren Filter. Durch Umkristallisieren aus Trichlorbenzol und Sublimation konnte analysenreines 75 gewonnen werden. Die Struktur ist durch die Identität des UV-Spektrums mit 35 gesichert, dessen Struktur wiederum durch Photoelektronenspektroskopie (s. Kap. 7.2.3.). Ober Verunreinigungen von 75 mit Kohlenwasserstoffen kann nichts gesagt werden, da im Massenspektrum offensichtlich Fragmentpeaks auftreten. Im UV-Spektrum, das in Kap. 7.3.3. besprochen wird, sind keine Verunreinigungen zu erkennen. Das ungewöhnliche duale Fluoreszenzverhalten von 75 wird in Kap. 7.3.4. erörtert.

5.3.2. Die Dehydrierung von 75 zum Perylen 52

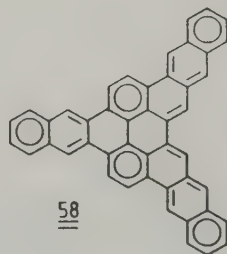
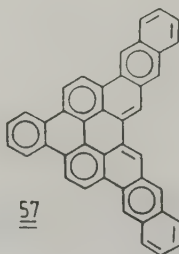
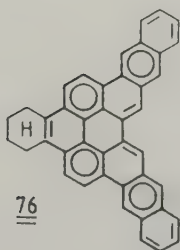
Dehydrierungsversuche von 75 mit Palladium/Kohle in TCB und mit Kupfer waren nur teilweise erfolgreich. Vollständige Dehydrierung gelang durch Erhitzen mit Palladium/Kohle in Substanz unter Kohlendioxidatmosphäre. Die Ausbeute an 52, das im IR-Spektrum keine aliphatische C-H-Streckschwingung mehr aufwies, war 50%.

5.3.3. Die Belichtungen von 72 und 73

Dehydrophotocyclisierungen mit einem Anthracen-Chromophor sind in der Literatur selten zu finden und verlaufen mit Ausbeuten unter 10%⁴⁷. Deshalb konnte auch bei den Cyclisierungsversuchen der Bis-(anthryl-vinyl)-arylene 72 und 73 nicht mit ähnlich guten Resultaten gerechnet werden wie bei 70.

5,8-Bis-(3-[1]anthryl-vinyl)-tetralin 72 wurde zunächst in Benzol in Gegenwart von Iod und Luftsauerstoff belichtet. Dabei wurde zu über 50% der

eingesetzten Menge ein schwerlösliches, braunschwarzes Material isoliert, das sich jedoch im MS als fast ausschließlich aus Photooxidationsprodukten bestehend herausstellte, die ein oder zwei Sauerstoffatome enthielten. Beim Belichtungsversuch unter Sauerstoffausschluß in Cyclohexan mit Iod als Oxidationsmittel erhielt man trotz sehr langer Belichtungsdauer zu nur 17% der eingesetzten Menge ein Rohprodukt, das im MS bei 320°C nicht den Molekülpeak von 76, sondern von 57 aufwies.



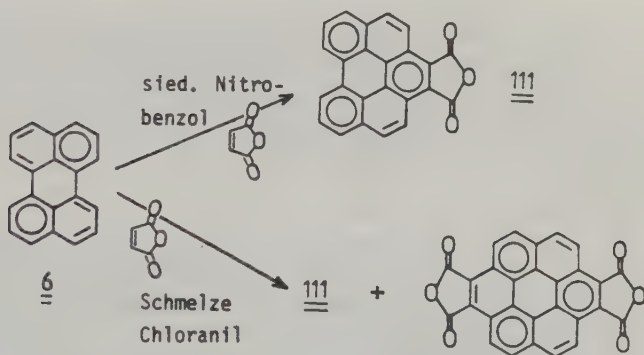
Unklar ist, ob 76 bei der Belichtung oder im Massenspektrometer dehydriert wurde. Gegen letzteres spricht, daß die Masse von 76 im MS praktisch überhaupt nicht erscheint. Photooxidationsprodukte traten nicht auf, aber sehr viele niedermolekulare Nebenprodukte; die relative Intensität von M^+ von 57 betrug lediglich 3.5% gegenüber den sonst beobachteten 100% bei reinen Aromaten. Eine Reindarstellung von 57 aus der geringen Produktmenge erschien deshalb aussichtslos. Die Wiederholung der Synthese hätte den Rahmen dieser Arbeit überschritten.

1,4-Bis-(β -[1]anthryl-vinyl)-anthracen 73 wurde unter Sauerstoffausschluß in Gegenwart von Iod in Benzol bestrahlt. Man isolierte zu 41% ein dunkelbraunes Produkt, das aber im MS (350°C) den Molekülpeak von 58 nur zu 0.4% aufwies. Die dreifache Dehydrophotocyclisierung des über zwölf Stufen aufwendig synthetisierten 72 stellt also keinen praktikablen Zugang zum Perylen 58 dar.

6. Coronene und Tribenzof[b,ghi,n]perylene aus Dicarbonsäure-anhydriden

6.1. Literatur-Methoden

Die benzogene Reaktion von MSA an den Dien-Positionen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, auch "Clar-Reaktion" genannt, wurde von Clar etwa zur gleichen Zeit entdeckt¹⁵⁷ wie die Diels-Alder-Reaktion von Diels und Alder¹⁵⁸. Er konnte zeigen, daß MSA mit Perylen 6 in siedendem Nitrobenzol zum Dicarbonsäure-anhydrid 111 reagiert, wobei Nitrobenzol als Dehydrierungsmittel wirkt^{68a}.



Später fügte er bei ähnlichen Reaktionen zur Verbesserung der Ausbeute Chloranil als Dehydrierungsmittel zu^{68b}; statt in Lösungsmitteln kann auch in einer siedenden Schmelze von überschüssigem MSA gearbeitet werden^{51a}. Die Kohlenstoffgerüste zahlloser Aromaten sind mit dieser Methode aufgebaut worden. Viele aromatische Vorstufen reagieren an zwei Dien-Positionen mit MSA und geben Tetracarbonsäure-dianhydride, so zum Beispiel ein Teil von Perylen in der MSA-Schmelze¹⁴³. Die Diels-Alder-Reaktivität polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe ist in Kap. 2.1.3. ausführlich besprochen worden.

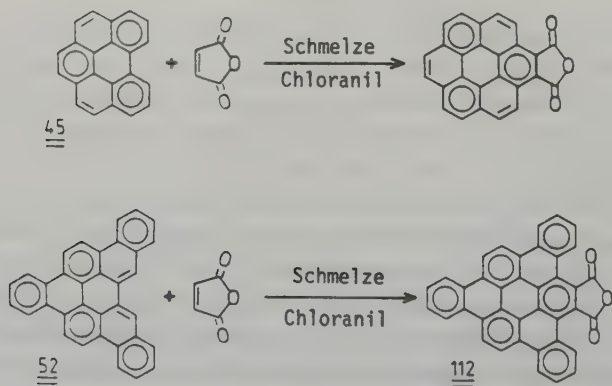
Die Darstellung der Kohlenwasserstoffe erfolgt durch Decarboxylierung bei hohen Temperaturen in Gegenwart einer Protonenquelle, meist Wasser. Die am häufigsten verwendeten Systeme für schwerlösliche Dicarbonsäure-anhydride

sind wasserhaltiger Natronkalk^{68a} (eine Mischung aus Natriumhydroxid und Calciumoxid), wasserfreies Bariumhydroxid¹⁶² (das bei 400°C Wasser abspaltet¹⁶³) oder Kaliumhydroxid/Wasser im Autoklaven⁸⁰. In all diesen Fällen wird zunächst das Dicarboxylat-dianion gebildet, was aus der Farbaufhellung ab 100°C zu schließen ist. Man findet manchmal in der Literatur⁶⁴ auch Methoden, bei denen keine Protonenquelle anwesend ist; sie verlaufen mit schlechter Ausbeute, da das Ausgangsmaterial selbst deprotoniert wird.

6.2. Die Dicarbonsäure-anhydride

6.2.1. Tribenzo[a,g,m]coronen-5,6-dicarbonsäure-anhydrid (112)

Die Umsetzung vom Perylen 52 mit MSA gleicht der Reaktion von Benzoperpylen 45 mit MSA, die von Clar mit guter Ausbeute in einer MSA-Schmelze mit Chloranil als Dehydrierungsmittel durchgeführt wurde^{51a}. In beiden Fällen ist keine weitere Angriffsmöglichkeit für das MSA vorhanden.



Deshalb wurde die Umsetzung von 52 ebenfalls in der Schmelze durchgeführt. Man erhielt das rote Tribenzocoronendicarbonsäure-anhydrid 112 zu 87%. Es ist fast nicht möglich, so schwerlösliche Dicarbonsäure-anhydride analysenrein zu erhalten. Es muß aus Nitrobenzol oder TCB umkristallisiert werden, beide Lösungsmittel sind nur sehr schwer quantitativ zu entfernen. Bei der Sublimation tritt teilweise Decarboxylierung (s. Kap. 4.2.2.) oder

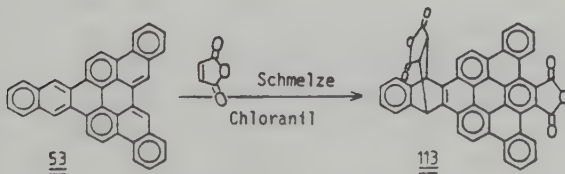
eine Art Retro-Diels-Alder-Reaktion ein (das Perylen entsteht zurück)⁸⁷. Deshalb wurden keine Anstrengungen unternommen, die Dicarbonsäure-anhydride analysenrein zu erhalten; die Kohlenstoffwerte waren immer zu niedrig.

Die Struktur von 112 ist sicher. Der Molekülpeak im Massenspektrum ist vorhanden (neben starken Zerfallspeaks), das IR-Spektrum zeigt zwei typische Dicarbonsäure-anhydrid-C=O-Banden bei 1820 und 1763 cm^{-1} . Im UV-Spektrum sind zwei $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge mit $\lambda_{\text{max}} = 485$ und 455 nm zu sehen. Das UV-Spektrum des Dicarboxylat-Ions in Kalilauge/Ethanol stimmt bis auf kleine Verschiebungen mit dem des Tribenzo[a,g,m]coronens 21 überein (s. Abb. 1).

6.2.2. Die Umsetzung von MSA mit "Anthradibenzoperylen" 53

Zinke et al. erhielten bei der Umsetzung des dem Perylen 53 ähnlichen Anthraperylens 60 mit MSA und Chloranil in der Schmelze ein doppeltes MSA-Addukt (s. Kap. 2.4.4.)⁸³, das beim Umkristallisieren aus Nitrobenzol ein Molekül MSA abgespaltete und das Naphthocoronendicarbonsäure-anhydrid 62 ergab.

Bei der Reaktion von 53 mit MSA in der Schmelze erhielt ich ebenfalls ein doppeltes MSA-Addukt, die gelb-grüne Verbindung 113.



Im IR-Spektrum des Rohprodukts sind vier C=O-Banden zu finden (1865, 1820, 1779 und 1760 cm^{-1}), die den Dicarbonsäure-anhydrid-Gruppen zuzuschreiben sind. Eine weitere, schwache C=O-Bande bei 1690 cm^{-1} dürfte von einem Addukt des Chloranils an 53 herrühren. Die Elementaranalyse ergibt einen Kohlenstoffwert noch weit unter dem berechneten. Das UV-Spektrum des Dicarboxylat-Ions des Rohprodukts ist, abgesehen von Verunreinigungen, das des Dibenzo[a,g]coronens 15. Im Massenspektrum konnte erwartungsgemäß kein Molekülpeak gefunden werden.

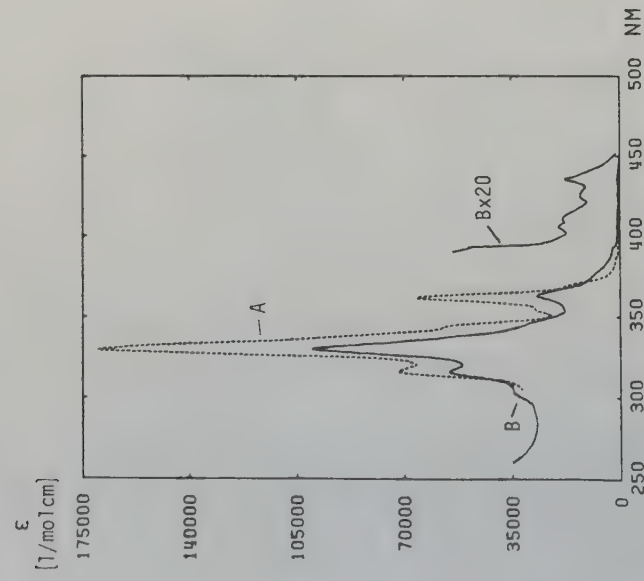


Abb. 1: Absorptionsmaxima (nm) und log ϵ -Werte (in Klammern): (A) Triphenylbenzol **21** in 1,2,4-Trichlorbenzol: 430 (2.20), 414 (2.90), 407 (2.82), 391.5 (2.87), 385 (s, 3.16), 369 (s, 4.25), 362 (4.82), 354.5 (s, 4.44), 443.5 (s, 4.75), 329.5 (5.23), 316 (4.86); (B) 01-kalium-triphenylbenzol **21** in 50-proz. Ethanol (die intensivste Bande ist auf $\log \epsilon = 5.00$ normiert): 435 (2.94), 411 (2.95), 406 (2.99), 363 (4.43), 330 (5.00), 316 (4.74), 303 nm (4.54).

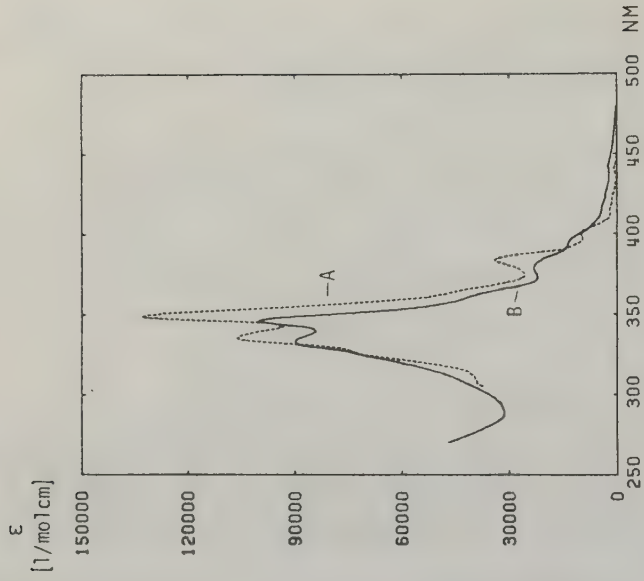
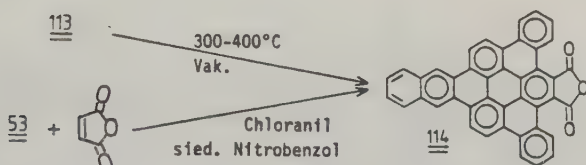


Abb. 2: Absorptionsmaxima (nm) und log ϵ -Werte (in Klammern): (A) Dibenzo[a,g]naphthol[2,3-m] coronen **22**, in 1,2,4-Trichlorbenzol: 440.5 (2.94), 423 (3.13), 416 (3.29), 401 (4.01), 384 (4.53), 365 (s, 4.63), 348.5 (5.12), 336 (5.02), 327 (s, 4.87), 307 (s, 4.59); (B) 01kalium-dibenzo[a,g]naphthol[2,3-m] coronen-5,6-dicarboxylat in 50-proz. Ethanol (vgl. **114**): 442 (3.40), 424 (s, 3.52), 418 (s, 3.63), 395 (s, 4.13), 379 (4.36), 346 (5.00), 333 nm (4.95).

Beim Umkristallisieren aus Nitrobenzol wurde nur ein Teil des Doppeladdukts in das Monoaddukt 114 verwandelt. Das UV-Spektrum des Dicarboxylat-Ions zeigt die Banden von Dibenzo[a,g]coronen 15 neben denen des Dibenzo[a,g]naphtho[2,3-m]coronens 22. Erst durch Erhitzen im Vak. auf 300-400°C erhielt man das rote Dibenzo[a,g]naphtho[2,3-m]coronen-5,6-dicarbonsäure-anhydrid 114.



Einfacher konnte 114 dargestellt werden, indem man die Reaktion in siedendem Nitrobenzol mit nur wenig Überschuß an MSA durchführte. Man erhielt direkt 114 zu 75%. In diesem Fall wurde eine Reinigung durch Sublimation versucht. Als Nebenprodukt entstand dabei das Dibenzonaphthocoronen 22, das im MS- und UV- Spektrum nachzuweisen war. Der Kohlenstoffwert der Elementaranalyse ist zu hoch für reines 114.

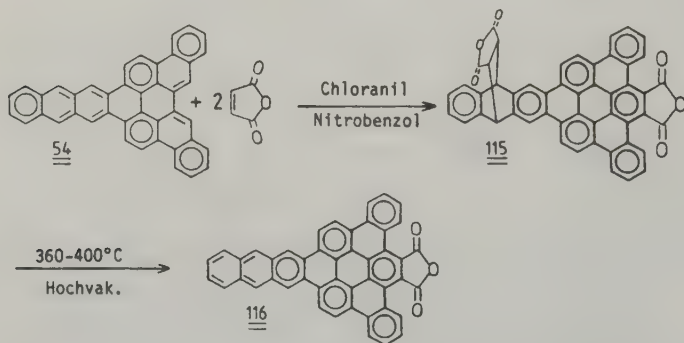
Die Struktur von 114 ist durch die spektroskopischen Daten gesichert. Das UV-Spektrum des Dicarboxylat-Ions in Kalilauge/Ethanol ist im wesentlichen das von 22 (s. Abb. 2).

6.2.3. Die Umsetzung von MSA mit "Dibenzotetracenoperylen" 54

Die Reaktion vom Perylen 54 mit MSA wurde sofort in siedendem Nitrobenzol durchgeführt, da gehofft wurde, damit die zu erwartende doppelte MSA-Addition zu umgehen. Das erwies sich als nicht möglich, man isolierte das goldgelbe, doppelte Dicarbonsäure-anhydrid 115 zu 79%.

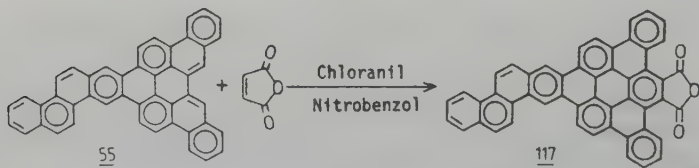
Das IR-Spektrum zeigt wieder vier C=O-Banden, das UV-Spektrum in TCB war fast identisch mit dem des Tribenzocoronendicarbonsäure-anhydrids 112, das UV-Spektrum in Ethanol/wäßriger Kalilauge mit dem des Tribenzocoronens 21 (s. Abb. 3). Im Massenspektrum war kein Molekülpeak zu sehen.

Durch Erhitzen auf 360-400°C im Hochvak. wurde 115 in das braune Dibenzo[a,g]anthra[2,3-m]coronen-5,6-dicarbonsäure-anhydrid 116 umgewandelt. Im IR-Spektrum waren nur noch zwei C=O-Banden zu sehen, der Kohlenstoffgehalt in der Elementaranalyse war beträchtlich höher als der von 115. Das UV-Spektrum in TCB war gegenüber dem von 115 verändert. Leider war es nicht möglich, ein UV-Spektrum des Dicarboxylat-Ions zu erhalten.



6.2.4. Dibenzo[a,g]chryseno[2,3-m]coronen-5,6-dicarbonsäure-anhydrid (117)

Die Umsetzung des Perylens 55 mit MSA wurde ebenfalls in siedendem Nitrobenzol durchgeführt. Das violette Dicarbonsäure-anhydrid 117 entstand zu 90%.



Leider gelang es nicht, das Kaliumsalz der Dicarbonsäure für die Aufnahme eines UV-Spektrums in Lösung zu erhalten; die übrigen spektroskopischen und elementaranalytischen Daten stehen in Obereinklang mit der angegebenen Struktur.

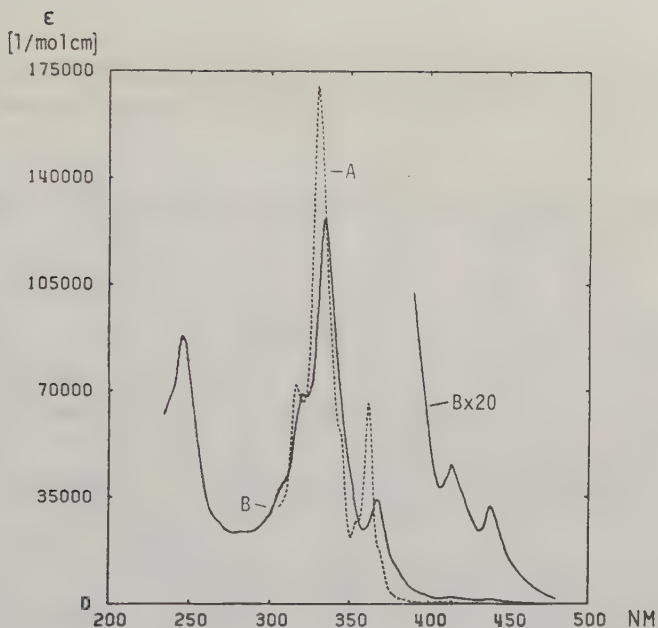
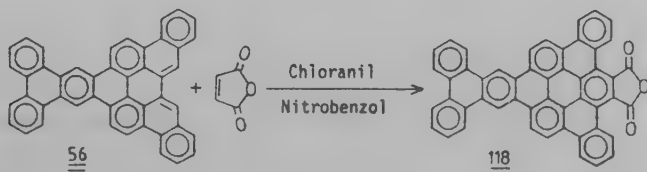


Abb. 3: Absorptionsmaxima (nm) und log ϵ -Werte (in Klammern): (A) Tribenzo[a,g,m]coronen 21 in 1,2,4-Trichlorbenzol: 430 (2.20), 414 (2.90), 407 (2.82), 391.5 (2.87), 385 (s, 3.16), 369 (s, 4.25), 362 (4.82), 354.5 (s, 4.44), 443.5 (s, 4.75), 329.5 (5.23), 316 (4.86); (B) 14,19-Dihydro-14,19-ethanoanthra[2,3-m]dibenzo[a,g]coronen-5,6,23,24-tetracarboxylat in 50-proz. Ethanol (vgl. 115): 438 (3.20), 414 (3.36), 367 (4.53), 333.5 (5.10), 319 (4.84), 306 (s, 4.58), 245 nm (4.95).

6.2.5. Dibenzo[a,g]triphenyleno[2,3-m]coronen-5,6-dicarbonsäure-anhydrid (118)

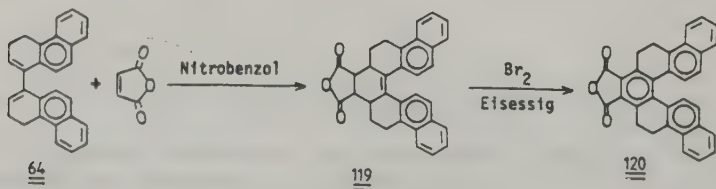
Die Reaktion des Perylens 56 mit MSA in Gegenwart von Chloranil wurde in der Schmelze durchgeführt, am Ende wurde aber Nitrobenzol hinzugefügt und noch einmal gekocht. Man isolierte das rote Dicarbonsäure-anhydrid 118 zu 72%.



Wieder gelang es nicht, ein UV-Spektrum des Dicarboxylat-Ions zu erhalten; die übrigen spektroskopischen Daten belegen die Struktur von 118.

6.2.6. 5,6,9,10-Tetrahydrophenanthro[1,2-j]chrysen-7,8-dicarbonsäure-anhydrid (120)

Das Dien 64 wurde mit MSA nach Lit. in Nitrobenzol umgesetzt⁷⁰, wobei man das farblose Dicarbonsäure-anhydrid 119 erhielt, das mit Brom in Eisessig zu 120 dehydriert wurde. Von der Verbindung, die in der Lit. nicht charakterisiert wurde, wurden die IR- und MS-Spektren angefertigt sowie eine Elementaranalyse, bei der sich allerdings der Kohlenstoffgehalt als etwas zu niedrig erwies.

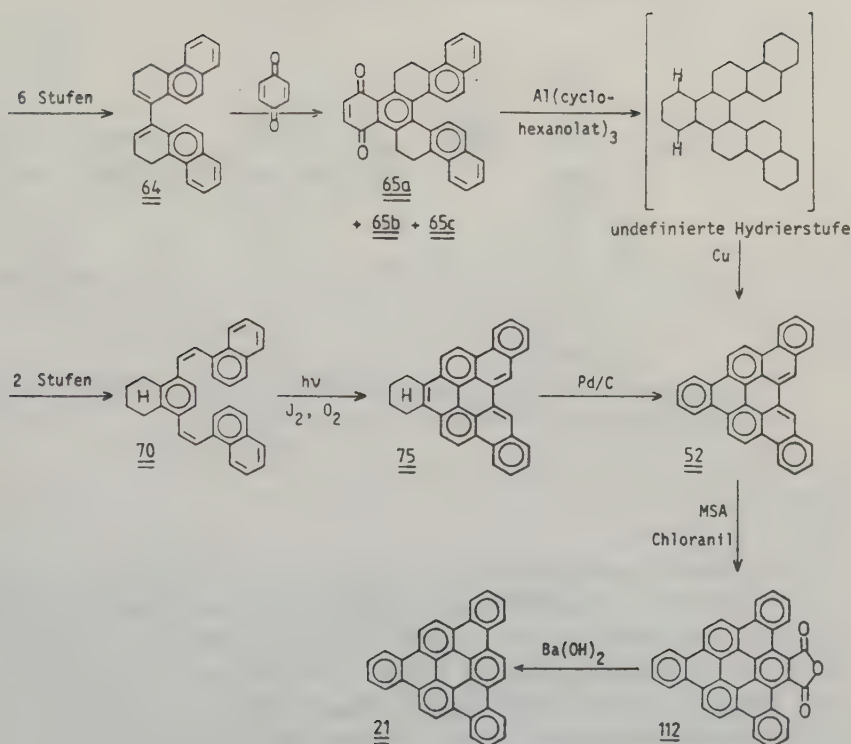


6.3. Die Coronene und Tribenzo[b,ghi,n]perylene

Die Coronene 21=25 sowie das Tribenzoperylen 35 wurden durch Decarboxylierung der entsprechenden Dicarbonsäure-anhydride hergestellt. Als Reagenz wurde in allen Fällen das aus vorhandenem wasserhaltigen Bariumhydroxid leicht herzustellende wasserfreie Bariumhydroxid¹⁶³ verwendet. Die Ausbeuten waren in allen Fällen befriedigend, so daß keine anderen Decarboxylierungsmethoden getestet wurden. Die Strukturen der folgenden Verbindungen sind außer bei 23 durch die Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Ionisationspotentialen gesichert. Die UV-, Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- und PE-Spektren werden in Kap. 7 besprochen.

6.3.1. Tribenzo[a,g,m]coronen 21

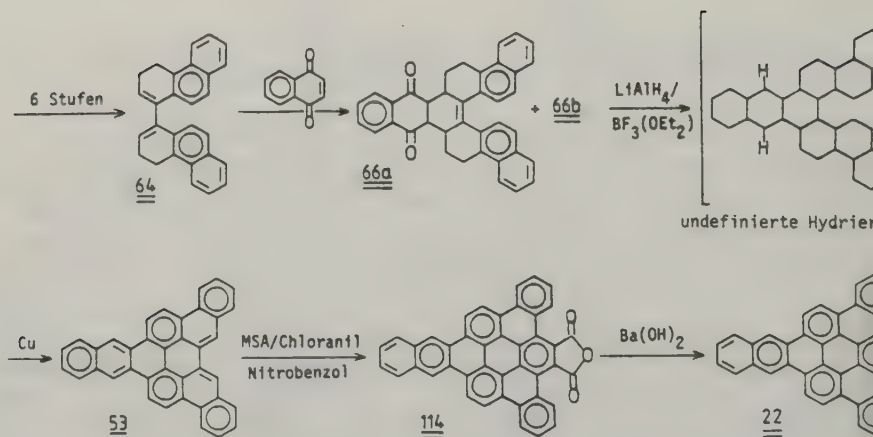
Zunächst sei noch einmal zusammenhängend die ganze Synthesesequenz, die zum vollbenzoiden Tribenzo[a,g,m]coronen führte, aufgezeigt:



Das Dicarbonsäure-anhydrid 112 wurde eine Stunde unter Stickstoffatmosphäre bei 400°C mit wasserfreiem Bariumhydroxid erhitzt; dabei veränderte sich die Farbe der Mischung von Rot nach Gelb. Anschließend wurde Hochvakuum angelegt, und man erhielt durch Sublimation hellgelbes, fluoreszierendes, analysenreines 21 zu 59%. Es wurde keine weitere Reinigung unternommen. Das einzige erwähnenswerte Fremdsignal im Massenspektrum trat bei $\text{M}^+ - 50$ zu 3% auf. Es entspricht einer Verbindung, bei der ein Benzo-Rest abgespalten ist. Die Herkunft ist unklar. Im Fluoreszenzspektrum sind keine Verunreinigungen zu erkennen.

6.3.2. Dibenzo[a,g]naphtho[2,3-m]coronen (22)

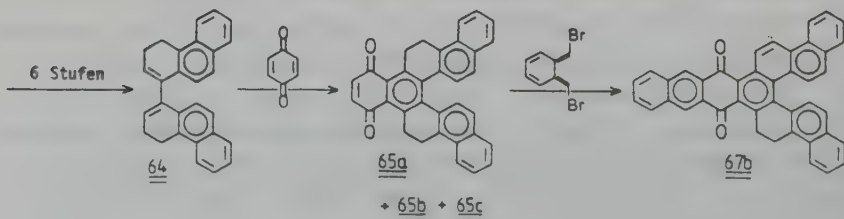
Die folgende Syntheseroute führte zu 22:

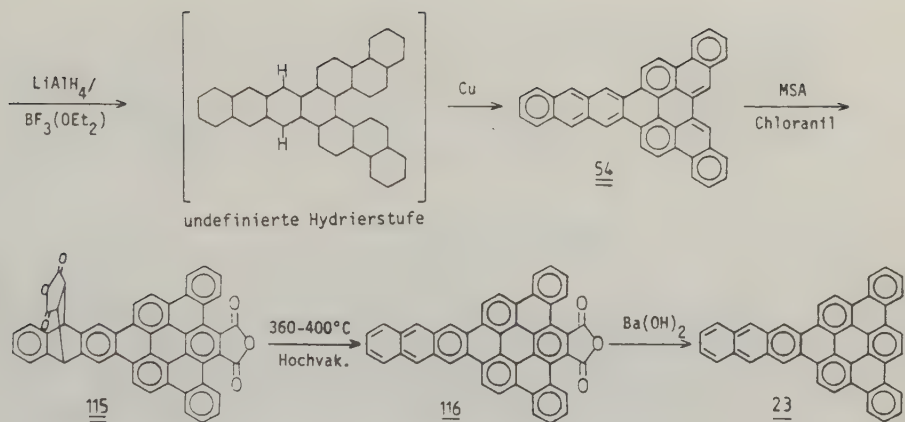


Das Dicarbonsäure-anhydrid 114 wurde eine Stunde mit Bariumhydroxid bei 400°C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt, die anschließende Sublimation ergab das grünlich-gelbe, fluoreszierende 22 zu 58%. Die Verbindung war erst nach Umkristallisieren aus TCB mit Heißfiltration über Kieselgel und Resublimation analysenrein. Verunreinigungen sind in Massenspektrum bei $\text{M}^+ + 12$ (2%) und $\text{M}^+ + 26$ (3%) zu finden, es dürften beides stickstoffhaltige Verbindungen sein. Im Fluoreszenzspektrum sind keine Verunreinigungen zu erkennen.

6.3.3. Anthra[2,3-m]dibenzo[a,g]coronen (23)

Die Synthese des Coronens 23 umfaßte dreizehn Schritte:

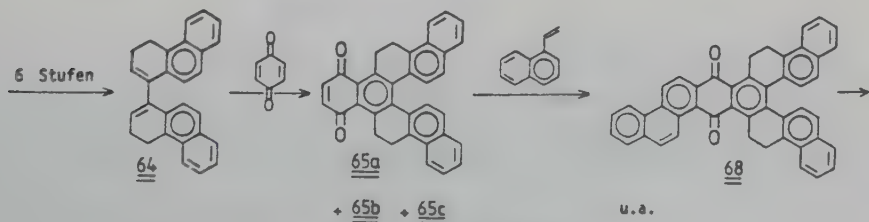


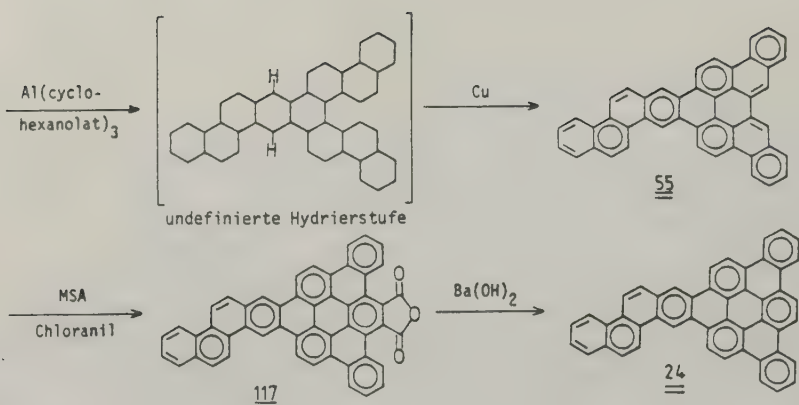


Zunächst wurde versucht, 23 durch Erhitzen von 115 mit Bariumhydroxid zu gewinnen. Man erhielt nur zu 13.5% nicht-analysenreines 23. Ging man von 116 aus, so entstand das orange, fluoreszierende 23 analysenrein zu 62%. Die Verbindung wurde nicht weiter gereinigt. Nennenwerte Fremdpeaks im Massenspektrum traten bei $M^+ - 24$ (2%) und $M^+ - 100$ (2%) auf. Ersterer stammt sicher vom Perylen 54, der zweite vermutlich vom Coronen 21, das aus Spuren des Chinons 65 entstanden sein könnte. Im Fluoreszenzspektrum sind keine Verunreinigungen zu erkennen. Das UV-Spektrum weist als einziges der Coronene die p-Bande als erste Bande auf. Die Struktur dieses Coronens ist nicht durch ein PE-Spektrum gesichert. Die Herkunft aus 54 sowie die Obereinstimmung von berechneten und beobachteten UV-Daten (s. Kap. 7.3.5.) stellen ihre Richtigkeit jedoch außer Frage.

6.3.4. Dibenzo[a,g]chryseno[2,3-m]coronen (24)

Zwölf Schritte führten zum Coronen 24:

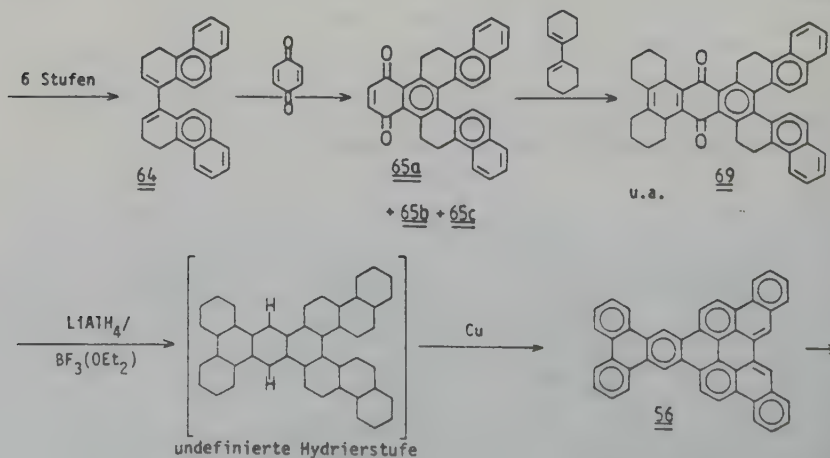


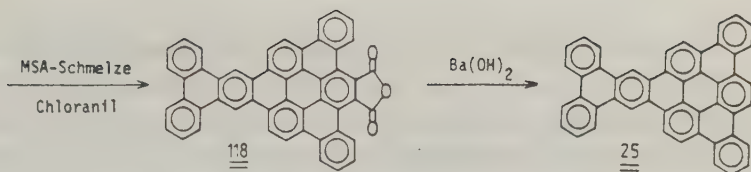


Durch einstündiges Erhitzen von 117 mit Bariumhydroxid unter Stickstoffatmosphäre und anschließende Sublimation erhielt man leuchtend gelbes, analysenreines 24 zu 49%. Im Massenspektrum war bei größeren Massen als M^{2+} kein Fremdpeak mit mehr als 0.5% Intensität zu erkennen; im Phosphoreszenz-Anregungsspektrum ($\lambda_{\text{Em}} = 583.1 \text{ nm}$) wiesen jedoch Vorbanden bei 492–455 nm auf eine phosphoreszierende Verunreinigung hin.

6.3.5. Dibenzo[a,g]triphenyleno[2,3-m]coronen (25)

Ebenfalls über zwölf Stufen wurde Coronen 25 synthetisiert:

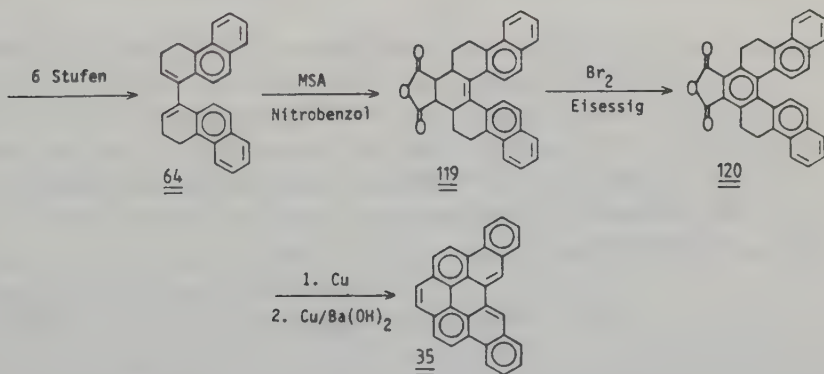




Das hellgelbe, vollbenzoide 25 wurde zu 55% durch Sublimation nach einstündigem Erhitzen von 118 mit Bariumhydroxid analysenrein erhalten. Das Massenspektrum zeigte als Verunreinigungen zu 2% den Molekülpeak von 56 oder einem Isomeren und zu 6% ein Signal mit $e/m = 550$, was einer Verbindung entspricht, die einen Benzorest weniger besitzt. Im Fluoreszenzspektrum ist keine Verunreinigung zu erkennen.

6.3.6 Tribenzo[b,ghi,n]perylene 35

Dieses Perylen, das zuerst von Reimlinger und Overstraeten⁷⁰ und dann von Biermann⁵⁵ dargestellt worden ist, wurde noch einmal synthetisiert, um das PE-Spektrum zu erhalten und um das UV-Spektrum von Biermann zu bestätigen, das zur Charakterisierung des Tetrahydro-perylens 75 benötigt wurde.



Der letzte Schritt dieser Synthese gelang Reimlinger und Overstraeten auf zwei verschiedenen Wegen jeweils nur zu wenigen Prozent. Deshalb wählte ich eine andere Methode zur Decarboxylierung. Das Dicarbonsäure-anhydrid 120 wurde zunächst mit Kupfer in Kohlendioxidatmosphäre dehydriert. Danach wurde

die Reaktionsmischung mit Bariumhydroxid verrieben und an der Luft erhitzt, um vollständige Cyclisierung sicherzustellen. Anschließend Sublimation lieferte das hellgelbe 35 zu 50%. Die Bandenlagen im UV-Spektrum waren identisch mit den von Biermann⁵⁵ angegebenen, die Extinktionen waren allerdings etwas niedriger, was sich durch Umkristallisieren aus Benzol nicht änderte. Im Massenspektrum des analysenreinen 35 war zu 4% ein M^{+} -24-Peak vertreten, der vermutlich vom Dibenzo[b,n] perylen 33 stammt und die UV-Befunde sowie den zu tiefen Schmelzpunkt (s. Kap. VII. 7.) erklären könnte.

7. Diskussion der PE-, UV-, Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- und Triplet-Triplett-Spektren der synthetisierten Perylene und Coronene

7.1. Allgemeine Zusammenhänge zwischen PE- und UV- Spektren

Schmidt hat für alternierende polycyclische Aromaten allgemein gültige Zusammenhänge zwischen den gemessenen bzw. berechneten Ionisationspotentialen und den UV-Spektren aufgezeigt^{57,58}. Zum besseren Verständnis der folgenden Spektrendiskussion sollen die Resultate hier kurz wiederholt werden (nur Lit., die nicht in Lit. 57,58 aufgeführt ist, wird zitiert).

7.1.1. Korrelation zwischen gemessenen und berechneten Ionisationspotential

Die Gültigkeit von Koopmans' Theorem für die π -Elektronen-Ionisationspotentiale polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe kann angenommen werden, da eine gute Korrelation zwischen gemessenen Ionisationspotentialen und berechneten HMO-Orbitalenergien gefunden wird. Nach Schmidt et al.⁵⁹ hat die befriedigendste Regression, die noch zwei Korrekturterme enthält, folgendes Aussehen:

$$IP_i(\text{eV}) = 5.391 + 3.215[x_i + 0.788 \sum_{\mu > \nu} 2c_{\mu i} c_{\nu i} (P_{\mu \nu} - 2/3) + 0.288 \frac{6}{N}] \quad (1)$$

$$SE = 0.100 \text{ eV}$$

x_i ist der HMO-Eigenwertkoeffizient des i -ten Orbitals, $P_{\mu \nu}$ die Hückel-Bindungsordnung für die gebundenen Zentren μ und ν , $c_{\mu i}$ und $c_{\nu i}$ die zugehörigen AO-Koeffizienten, N die Anzahl der Zentren des betreffenden Kohlenwasserstoffs, SE die Standardabweichung des Ionisationspotentials. Durch diese B

ziehung wird eine Ermittlung der irreduziblen Darstellung der zu den gemessenen Ionisationspotentialen gehörigen π -Orbitale möglich.

Darüber hinaus können die so klassifizierten π -Orbitale eines beliebigen alternierenden polycyclischen Aromaten mit denen des zugehörigen Annulens korreliert werden, ein Verfahren, dessen Nützlichkeit später einleuchten wird. An drei Beispielen sei dies demonstriert.

In Abb. 4 sind die besetzten Orbitale des [22]Annulens mit denen der katakondensierten Kohlenwasserstoffe Pentacen und Dibenz[a,j]anthracen, die die gleiche Zahl von Zentren besitzen, korreliert. Die Annulen-Orbitale sind bis auf das unterste jeweils zweifach entartet. Den Energieeigenwerten 1 bis n kann eine Zahl $\Lambda = n-1$ zugeordnet werden, die das Knotenverhalten der zugehörigen Perimeter-Orbitale beschreibt (eine Art Bahndrehimpulsquantenzahl). Ändert man die Topologie des Annulens durch Einführen von Querbindungen, wird die Entartung der Orbitale mit gleichem Λ aufgehoben. Die energetische Aufspaltung kann die ursprüngliche Orbitalsequenz bezüglich Λ unverändert lassen, wie im Beispiel des Dibenz[a,j]anthracens, es können sich aber auch Orbitale mit verschiedenem Λ überkreuzen, wie im Fall $\Lambda = 1$ bis 5 beim Pentacen (dieser Fall soll Inversionsfall genannt werden).

An Abb. 5 ist ein Inversionsfall am Beispiel des "Dibenzotetracenoperylen" 54, einem perikondensierten Kohlenwasserstoff, dargestellt. Die Orbitale des letzteren können mit einem Perimeter, in diesem Fall dem des [38]Annulens, und einer Insel, in diesem Fall der des Butadiens, korreliert werden. Die Perimeterorbitale sind wieder bis auf das unterste entartet, es kann ihnen wie oben eine Zahl $\Lambda = n-1$ zugeordnet werden. Bei den obersten besetzten (und auch anderen) Orbitalen kommt es wieder zur Überkreuzung von Orbitalen mit unterschiedlichem Λ .

Ionisationspotentiale (IPs), die zu Orbitalen mit gleichem Λ gehören, geben im PE-Spektrum für das Orbital höherer Energie Anlaß zu einer scharfen, für das Orbital niedrigerer Energie Anlaß zu einer diffusen Bande (die Ursache dieses Phänomens ist noch nicht hinreichend geklärt). Mit dieser Beobachtung lassen sich unter Umständen Orbitalzuordnungen treffen, die aus der Rechnung nicht eindeutig zu erschließen sind.

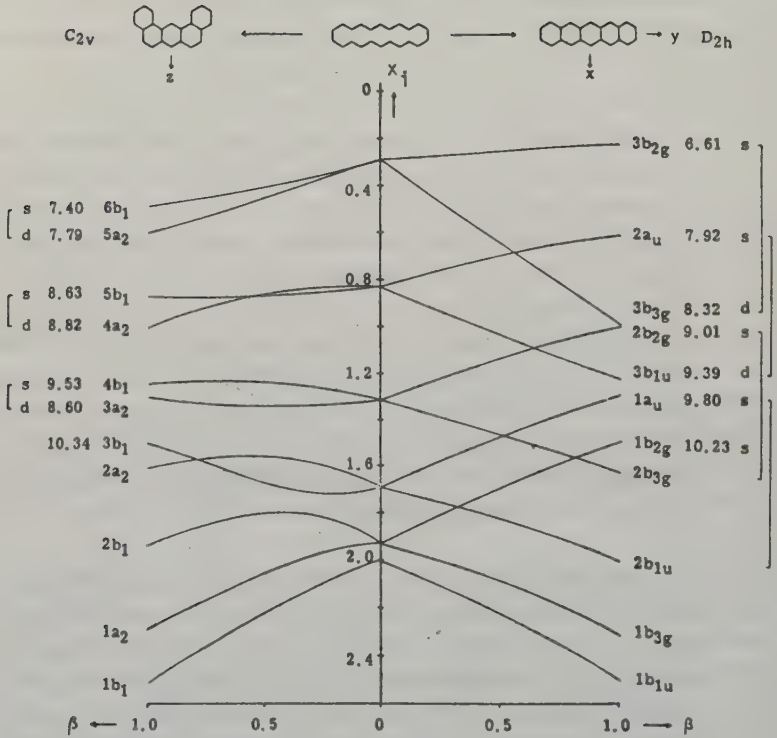


Abb. 4: Korrelation der besetzten Orbitale des [22]Annulens mit denen des Pentacens und des Dibenz[a,j]anthracens. Ordinate: HMO-Eigenwerte. Abszisse: Resonanzintegral β der intramolekularen Querbindungen. Punktgruppen C_{2v} und D_{2h} . Ionisationspotentiale in eV, s = scharfe Bande, d = diffuse Bande im PE-Spektrum. Symmetrien der MOs.¹⁹⁸

[38] Annulen + Butadien

"Dibenzotetracenoperylen"

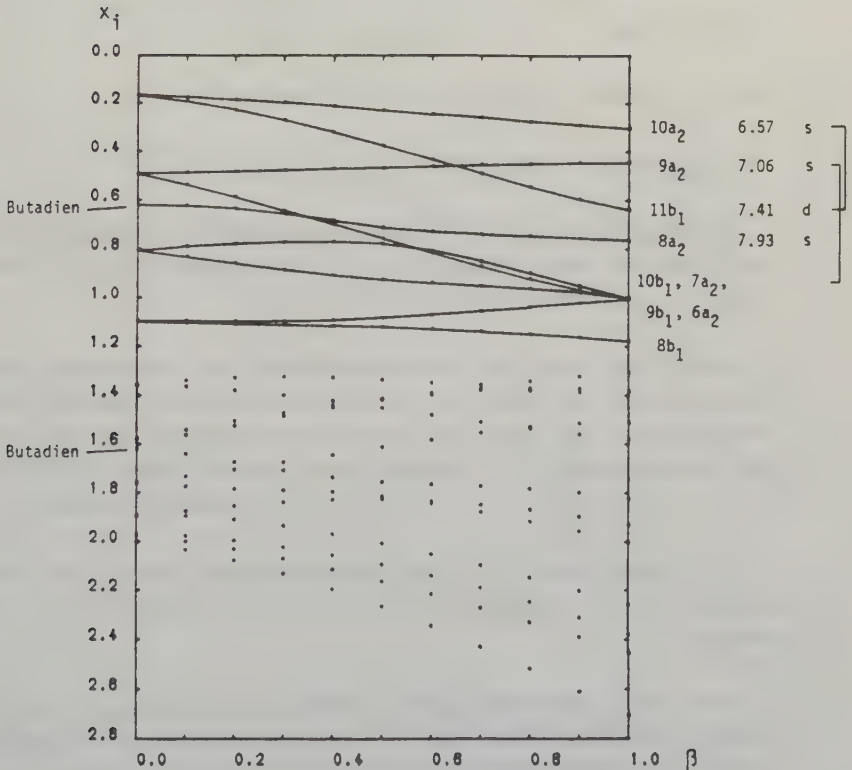
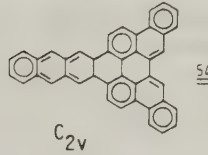
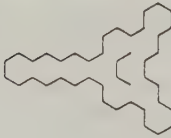


Abb. 5: Korrelation der besetzten Orbitale des [38]Annulens und des Butadiens mit denen des "Dibenzotetracenoperylens" 54. Ordinate: HMO-Energieeigenwerte. Abszisse: Resonanzintegral β der intramolekularen Querbindungen. Punktgruppe C_{2v} . Ionisationspotentiale in eV, s = scharfe, d = diffuse Bande im PE-Spektrum. Symmetrien der MOs.

7.1.2. Zusammenhang zwischen Orbitalenergien und angeregten Zuständen

Die Banden von alternierenden polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen sind von Clar und Platt (Symbole in Klammern) wie folgt klassifiziert worden:

$$\alpha(^1L_b) - \text{Bande} \quad \log \epsilon \approx 3 \quad \Delta\tilde{\nu} \approx 700 \text{ und } 1400 \text{ cm}^{-1}$$

$$p(^1L_a) - \text{Bande} \quad \log \epsilon \approx 4 \quad \Delta\tilde{\nu} \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$$

$$\beta(^1B_b) - \text{Bande} \quad \log \epsilon \approx 5 \quad \Delta\tilde{\nu} \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$$

$$\beta'(^1B_a) - \text{Bande} \quad \log \epsilon \approx 4 \quad \Delta\tilde{\nu} \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$$

Die Bandentypen unterscheiden sich vor allem durch die unterschiedlichen Logarithmen der molaren Extinktion ($\log \epsilon$); die Vibrationsfeinstruktur ($\Delta\tilde{\nu}$) ist nur bei der α -Bande deutlich verschieden.

Zunächst soll an einem Nicht-Inversionsfall der Zusammenhang zwischen Orbitalenergien (und damit Ionisationspotentialen) und angeregten Zuständen demonstriert werden. Nach den Erläuterungen im vorigen Kap. ist in diesem Fall die Bandenfolge im PE-Spektrum scharf, diffus, scharf. Abb. 6 zeigt die Verknüpfung der angeregten Zustände mit den Einelektronenniveaus.

Nach diesem Schema sollte die p-Bande hauptsächlich mit dem Einelektronenübergang $\epsilon_j - \epsilon_k$ zu identifizieren sein, also in erster Näherung von IP_1 abhängen.

Die α - und β -Banden entsprechen den Konfigurationen x_{i-k} und x_{j-l} , die aus den Einelektronenübergängen $\epsilon_i - \epsilon_k$ und $\epsilon_j - \epsilon_l$ hervorgegangen sind und durch Konfigurationswechselwirkung (CI) 1. Ordnung aufgespalten werden. Sie sollten also eine Funktion sowohl von IP_1 als auch von IP_2 sein. Die β' -Bande, die der Einelektronenübergang $\epsilon_i - \epsilon_l$ zuzuordnen ist, sollte hauptsächlich von IP_2 abhängen.

Eine genaue numerische Analyse von mehr als zweihundert UV-Spektren alternierender polycyclischer Kohlenwasserstoffe, in der IP_1 und IP_2 als Variable behandelt wurden, führte zu folgenden Regressionen (eine theoretische Deutung der Konstanten findet sich in Lit. 58):

$$E_p = -5.015 + 1.190(1.172IP_1 - 0.172IP_2) \quad (2)$$

$$SE(E_p) = 0.080 \text{ eV}$$

$$E_\alpha = -3.750 + 0.924(0.582IP_1 + 0.418IP_2) \quad (3)$$

$$SE(E_\alpha) = 0.047 \text{ eV}$$

$$E_\beta = -6.232 + 1.386(0.495IP_1 + 0.505IP_2) \quad (4)$$

$$SE(E_\beta) = 0.059 \text{ eV}$$

$$E_{\beta'} = -6.442 + 1.422(0.082IP_1 + 0.918IP_2) \quad (5)$$

$$SE(E_{\beta'}) = 0.065 \text{ eV}$$

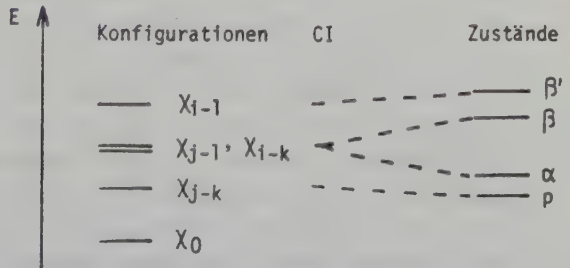
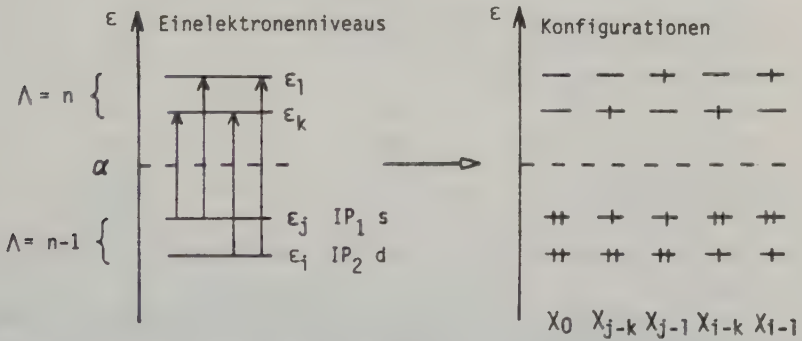


Abb. 6: Zusammenhang zwischen Einelektronenniveaus, Konfigurationen und Zuständen im Nicht-Inversionsfall (Ionisationspotentiale: $IP_1 = s$ (scharf), $IP_2 = d$ (diffus)). Λ = "Bahndrehimpulsquantenzahl"; Ordinate = Energie.

Die berechneten Bandenenergien gelten für den 0-0 Übergang in der Gasphase. Für Lösungsspektren müssen Korrekturen angebracht werden, die in Tab. 7 zusammengestellt sind. Die Regressionen gelten auch für den Fall $\epsilon_i = \epsilon_j$ (s. Abb. 6), der fast immer bei Molekülen der Punktgruppe C_3 , D_{3h} und D_{6h} auftritt; E_β und $E_{\beta'}$ fallen für diese Moleküle zusammen.

Tab. 7: Extrapolation von UV-Banden in Lösungsmitteln auf die Gasphase (nach Clar).

Solvens	α -Bande	p, β , β' -Bande
n-Alkane, Cycloalkane, CHCl ₃ , EtOH, MeOH, THF, Dioxan	+250 cm ⁻¹	+900 cm ⁻¹
Benzol, Toluol, Xylol	+350	+900
1,2,4-Trichlorbenzol	+350	+1200
1-Methylnaphthalin	+350	+1400
	+400	+1500

Der Zusammenhang zwischen Einelektronenorbitalenergien und Zuständen im Inversionsfall ist in Abb. 7 dargestellt. Die Bandenfolge im PE-Spektrum ist in diesem Fall scharf, scharf, diffus; Orbitale mit ungleichem Λ überkreuzen sich. Den "normalen" α -, p-, β - und β' -Banden ("Hauptserie") mit den üblichen Intensitäten sind die Einelektronenübergänge mit $\Delta\Lambda = 1$ zuzuordnen, also $\epsilon_i - \epsilon_j$, $\epsilon_g - \epsilon_j$, $\epsilon_i - \epsilon_l$ und $\epsilon_g - \epsilon_l$. In die Regressionen (2) bis (5) sind IP_1 und IP_3 einzusetzen. Den Einelektronenübergängen mit $\Delta\Lambda > 1$ ($\epsilon_h - \epsilon_j$, $\epsilon_i - \epsilon_k$, $\epsilon_h - \epsilon_k$) sind die Zustände (α), (β) und (β') ("Nebenserie") zuzuordnen. Die zugehörigen UV-Banden, die immer längerwellig sind als die "normalen" Banden, weisen eine um den Faktor 2 bis 10 kleinere Extinktion auf als diese. Für die Berechnung der Bandenlagen können wieder die Regressionen (2) bis (5) benutzt werden, einzusetzen ist nun IP_1 und IP_2 . Im UV-Spektrum wird vor allem die (β)-Bande beobachtet, die im Bereich der p-Bande mit vergleichbarer Extinktion auftritt. Durch das Herausfallen aus der p-Banden-Progression mit $\Delta\tilde{\nu} \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$ ist sie leicht zu erkennen. Es sei hier angemerkt, daß es Fälle gibt, bei denen die obersten beiden Orbitale sogar $\Delta\Lambda > 1$ aufweisen.

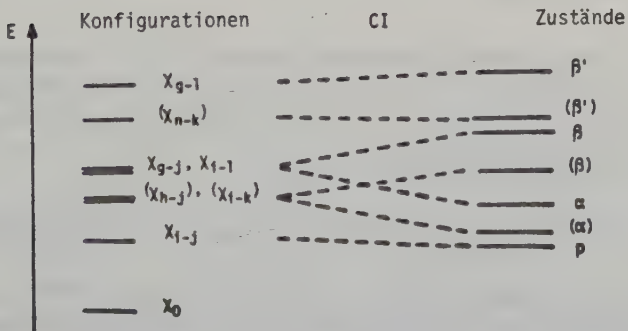
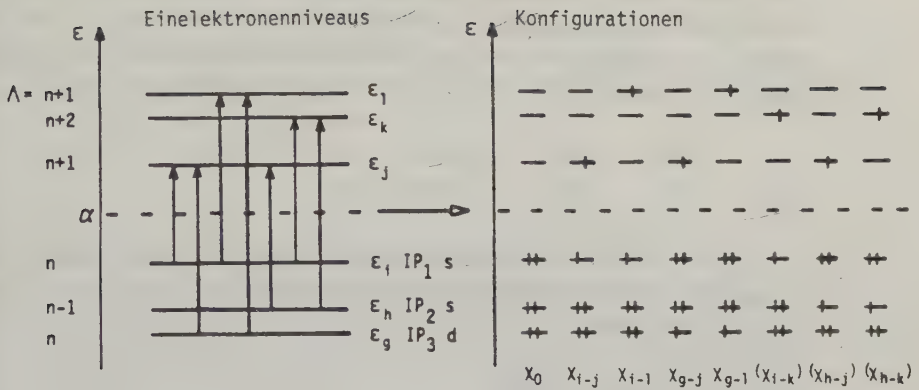


Abb. 7: Zusammenhang zwischen Einelektronenniveaus, Konfigurationen und Zuständen im Inversionsfall (Ionisationspotentiale; $IP_1 = s$ (scharf), $IP_2 = s$ (scharf), $IP_3 = d$ (diffus)). $\Lambda =$ "Bahndrehimpulsquantenzahl"; Ordinate = Energie. Zustände und Konfigurationen mit $\Delta\Lambda > 1$ in Klammern.

Die längst bekannte Tatsache, daß die Reihenfolge von α - und p-Banden wechseln kann, wird natürlich von den Regressionen (2) und (3) wiedergegeben. Wenn diese Gleichungen umgeformt werden, wird ersichtlich, daß die Reihenfolge der beiden Banden hauptsächlich von der Größe $IP_{2(3)} - IP_1 = \Delta IP$ abhängt; bei kleinem ΔIP liegt die α -Bande vorne, bei großem ΔIP nimmt die Energie der p-Bande rasch ab, sie wird die erste Bande im Spektrum.

$$E_{\alpha} = -3.750 + 0.924IP_1 + 0.386\Delta IP \quad (6)$$

$$E_p = -5.015 + 1.190IP_1 - 0.205\Delta IP \quad (7)$$

Die Größe von ΔIP für den Entartungsfall (ΔIP_{Ent}) hängt wiederum von IP und damit in erster Näherung von der Molekülgröße ab. Wenn $E_p = E_{\alpha}$, ist (6) = (7), und damit

$$\Delta IP_{Ent} = -6.989 + 1.470IP_1$$

Die numerische Übereinstimmung der berechneten ΔIP_{Ent} und beobachteten ist aus statistischen Gründen nicht gut; der Trend, daß ΔIP_{Ent} mit fallender IP_1 (und damit mit steigender Molekülgröße) abnimmt, wird aber richtig wiedergegeben.

Ein weiterer Zusammenhang zwischen IP s und UV-Spektren besteht im Verhältnis von E_{β}/E_{α} , das nach Clar bei allen alternierenden aromatischen Kohlenwasserstoffen ca. 1.3 beträgt. Aus (2) und (3) ergibt sich genauer folgender Zusammenhang:

$$E_{\beta}/E_{\alpha} = [-6.232 + 1.386/2(IP_1 + IP_{2(3)})] / [-3.750 + 0.924/2(IP_1 + IP_2)] \quad (8)$$

Mit abnehmender Größe von $1/2 (IP_1 + IP_{2(3)}) = \overline{IP}$, also bei zunehmender Molekülgröße, wird E_{β}/E_{α} kleiner, d.h. die α - und β -Banden rücken näher zusammen. Folgende Werte können als Anhaltspunkte dienen:

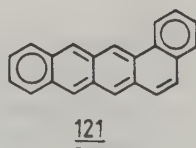
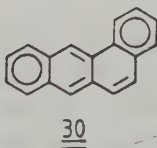
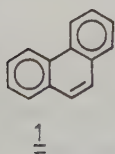
$\overline{IP}$	E_{β}/E_{α}
8.0	1.33
7.5	1.31
7.0	1.28
6.5	1.23

7.2. Die Photoelektronenspektren der Perylene und Coronene

7.2.1. Die Schmidt'schen PE-Anellierungsregeln; eigene Bemerkungen zur benzogenen Anellierung

Lit.-Ergebnisse: Für die PE-Spektren homologer Reihen hat Schmidt in Analogie zu den Clar'schen UV-Anellierungsregeln (s. Kap. 7.3.) folgende Regeln gefunden^{57, 58}:

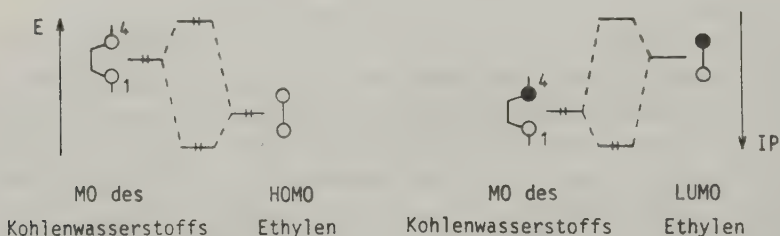
- a) IP_1 wird durch lineare Anellierung (d.h. Verlängerung eines Acen-Astes wie in der Reihe Phenanthren 1, Benz[a]anthracen 30, Benzo[a]tetracen (121)), bei der kein zusätzliches Sextett gewonnen wird, erniedrigt. Anguläre Anellierung (z.B. der Übergang von Anthracen zu Benz[a]anthracen 30), bei der ein Sextett gewonnen wird, bleibt praktisch ohne Einfluß auf IP_1 .



- b) IP_2 (im Inversionsfall IP_3) wird insbesondere durch anguläre Anellierung erniedrigt. Lineare Anellierung wirkt sich relativ wenig auf IP_2 aus.
- c) Als Folge von a) und b) wird ΔIP bei linearer Anellierung erhöht, bei angulärer erniedrigt (die Größe ΔIP wird bei der Diskussion der UV-Spektren von Bedeutung sein).
- d) Für Kohlenwasserstoffe mit der gleichen Zentrenzahl gilt in guter Näherung $\overline{IP} = \text{const.}$
- e) Bei isomeren Kohlenwasserstoffen hat derjenige mit der höheren Sextettzahl das höhere IP_1 und das niedrigere IP_2 , ΔIP ist folglich kleiner.

Die Regeln a) bis c) lassen sich aus einer Hückel-Störungsbetrachtung ableiten. Regel d) folgt aus dem Perimetermodell, Regel e) folgt aus den Regeln a) und b). Die Regeln a) und b) führen weiter zu dem Schluß, daß das erste Ionisationspotential bei einer Vergrößerung der Zentrenzahl durch lineare oder anguläre Anellierung gleich bleibt oder sinkt.

Eigene Überlegungen: Die benzogene Anellierung (also diejenige, bei der eine Ethyleneinheit an eine Butadieneinheit des Ausgangskohlenwasserstoffs addiert wird¹⁶⁸), wurde in den Regeln von Clar und Schmidt nicht systematisch berücksichtigt¹⁶⁹. Eine einfache störungstheoretische Überlegung zeigt, daß dabei die Energie eines Orbitals erhöht wird, dessen Koeffizienten an den Positionen 1 und 4 die gleichen Vorzeichen hat, wie das HOMO des



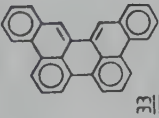
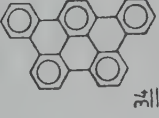
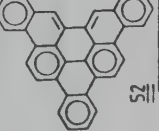
Ethylens (das IP sinkt also). Die Energie eines Orbitals, das gleiche Koeffizienten-Vorzeichen wie das LUMO des Ethylens hat, sinkt bei der Anellierung (das IP wird also größer). Bei der Vergrößerung der Zentrenzahl durch benzogene Anellierung ist also je nach Koeffizientenverhalten der obersten Orbitale auch ein Ansteigen von IP_1 möglich. Dies ist meist der Fall, wenn aus einer cis-Butadieneinheit in der Clar'schen Schreibweise ein neues Sextett wird.

7.2.2. Meßresultate der synthetisierten Perylene und Coronene

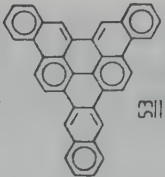
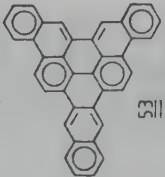
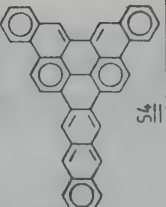
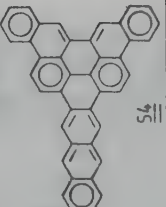
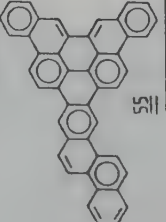
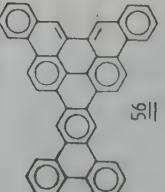
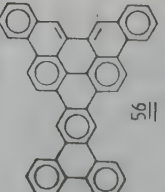
In den Tab. 8 und 9 sind die gemessenen und die nach Gleichung (1) berechneten Ionisationspotentiale sowie die Symmetriezugehörigkeit der korrelierten Hückel-Orbitale der synthetisierten Perylene und Coronene sowie einiger Vergleichskohlenwasserstoffe¹⁶⁷ aufgeführt, ferner ist der Bandencharakter (s = scharf, d = diffus) der ersten drei Ionisationspotentiale, das eventuelle Auftreten von Inversion, $\overline{IP}$ und ΔIP angegeben. Die aufgeführten Perylene und Coronene bilden homologe Reihen.

Die vertikalen und die adiabatischen Ionisationspotentiale fallen wie bei allen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen praktisch zusammen⁵⁸. Die Zahl der bestimmbareren Bandenlagen ist wie in anderen Fällen ca. 2/3 der insgesamt vorhandenen π -Banden, die anderen liegen unter den σ -Banden. Zu

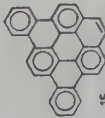
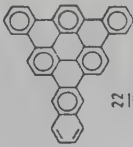
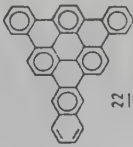
Tab. 8: Vergleich der gemessenen und berechneten π -IPs (in eV) der Dibenzo[b,n]perylene 33, 34, 35 und 52 bis 56 mit Symmetrieordnung und Angabe des Bandencharakters (s = scharf, d = diffus) für die ersten drei Banden. Angegeben sind das Auftreten von Inversion (s. Text), $\Delta IP = IP_{2(3)} - IP_1$ und $\overline{IP} = (IP_1 + IP_{2(3)})/2$ (in eV).

Kohlenwasserstoff	IP ₁	IP ₂	IP ₃	IP ₄	IP ₅	IP ₆	IP ₇	IP ₈	IP ₉	IP ₁₀	Inversion	ΔIP	$\overline{IP}$
 <u>33</u>	gem. 6.85	7.84	8.07	8.56	8.56	9.26	9.38	9.95	9.95		ja	1.22	7.46
	s	s	d										
ber. 6.87	7.93	7.97	8.54	8.58	9.21	9.40	9.95	9.99			ja		
	7a ₂	6a ₂	7b ₁	6b ₁	5a ₂	5b ₁	4a ₂	3a ₂	4b ₁				
 <u>34</u>	gem. 7.13	7.60	8.02	8.58	8.76	8.84	9.45	9.80	10.1	10.1	nein	0.47	7.37
	s	d	s										
ber. 7.22	7.56	8.02	8.55	8.62	8.74	9.42	9.79	9.97	10.03		nein		
	7a ₂	8b ₁	6a ₂	5a ₂	7b ₁	6b ₁	4a ₂	5b ₁	4b ₁	3a ₂			
 <u>35</u>	gem. 6.88	7.34	7.99	8.44	8.44	8.88	9.45	9.45	10.1		nein	0.46	7.11
	s	d	s										
ber. 6.98	7.43	8.12	8.55	8.57	8.83	9.48	9.60	9.96			nein		
	7a ₂	8b ₁	6a ₂	8b ₁	7b ₁	6b ₁	4a ₂	5b ₁	3a ₂				
 <u>52</u>	gem. 6.77	7.35	7.66	8.34	8.34	8.71	8.71	9.31	9.5	9.9	nein	0.58	7.06
	s	d	s										
ber. 6.88	7.51	7.79	8.50	8.53	8.71	8.79	9.40	9.61	10.0		nein		
	8a ₂	9b ₁	7a ₂	8b ₁	6a ₂	7b ₁	5a ₂	6b ₁	4a ₂	3a ₂			

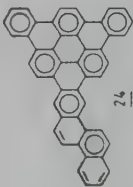
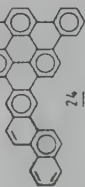
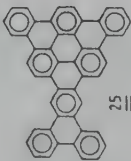
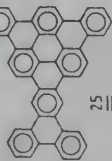
Tab. 8 (Forts.):

Kohlenwasserstoff	IP ₁	IP ₂	IP ₃	IP ₄	IP ₅	IP ₆	IP ₇	IP ₈	IP ₉	IP ₁₀	IP ₁₁	IP ₁₂	Inversion	Δ IP	IP̄
gem. 	6.72	7.32	7.50	8.25	8.32	8.46	8.64	9.24	9.24	9.74	10.0	10.0	ja	0.78	7.11
	s	s	d												
ber. 	6.77	7.37	7.54	8.23	8.47	8.53	8.62	9.23	9.29	9.71	9.87	10.05	ja		
	9a ₂	8a ₂	10b ₁	7a ₂	9b ₁	6a ₂	8b ₁	7b ₁	5a ₂	4a ₂	6b ₁	3a ₂			
gem. 	6.57	7.06	7.41	7.93	8.36	8.36	8.5	8.79	9.13	9.45	9.7	9.9	ja	0.84	6.99
	s	s	d												
ber. 	6.62	7.06	7.56	7.95	8.42	8.52	8.60	8.73	9.08	9.48	9.69	9.84	ja		
	10a ₂	9a ₂	11b ₁	8a ₂	10b ₁	7a ₂	9b ₁	6a ₂	8b ₁	5a ₂	7b ₁	4a ₂			
ber. 	6.76	7.23	7.45	7.86	8.16	8.48	8.50	8.50	8.87	9.24	9.39	9.62	ja	(0.69)	(7.11)
	23a''	22a''	21a''	20a''	19a''	18a''	17a''	16a''	15a''	14a''	13a''	12a''			
gem. 	6.73	7.22	7.37	8.07	8.07	8.48	8.48	8.48					nein	0.49	6.98
	s	d	s												
ber. 	6.81	7.35	7.47	8.02	8.05	8.48	8.50	8.50					nein		
	11a ₂	12b ₁	10a ₂	9a ₂	11b ₁	8a ₂	7a ₂	10b ₁							

Tab. 9: Vergleich der gemessenen und berechneten π -IPs (in eV) der Dibenzo[a,g]coronene 15 und 21 bis 25, mit Symmetriezuordnung und Angabe des Bandencharakters (s = scharf, d = diffus) für die ersten drei Banden. Angegeben sind das Auftreten von Inversion (s. Text), $\Delta IP = IP_{2(3)} - IP_1$ und $\overline{IP} = (IP_1 + IP_{2(3)})/2$ (in eV).

Kohlenwasserstoff	IP ₁	IP ₂	IP ₃	IP ₄	IP ₅	IP ₆	IP ₇	IP ₈	IP ₉	IP ₁₀	IP ₁₁	IP ₁₂	Inversion	ΔIP	$\overline{IP}$
 15 $\equiv$	gem. 7.04	7.18	8.11	8.52	8.52	8.92	8.92	9.53	9.97	9.97	10.03		nein	0.14	7.11
	s	d	s												
 21 $\equiv$	ber. 7.12	7.34	8.16	8.53	8.67	8.69	8.82	9.47	9.96	10.06	10.60		nein		
	9b ₁	7a ₂	6a ₂	5a ₂	8b ₁	7b ₁	6b ₁	4a ₂	5b ₁	3a ₂	4b ₁				
 22 $\equiv$	gem. 7.04	7.04	7.80	8.34	8.34	8.75	8.75	8.75	9.62	9.80	10.1		nein	0.00	7.04
	s	d	s												
 23 $\equiv$	ber. 7.20	7.20	7.89	8.51	8.51	8.67	8.76	8.76	9.62	9.90	10.09		nein		
	1e _{2u}	2b _{2g}	5e _{1g}	1b _{1g}	4e _{1g}	1b _{1g}	2g	3a _{2u}	3e _{1g}						
 24 $\equiv$	gem. 6.91	7.10	7.54	8.27	8.28	8.28	8.70	8.70	9.32	9.8	9.8		nein	0.19	7.01
	s	d	s												
 25 $\equiv$	ber. 7.02	7.24	7.56	8.25	8.51	8.51	8.64	8.65	9.30	9.65	9.74		nein		
	9a ₂	11b ₁	8a ₂	7a ₂	6a ₂	10b ₁	9b ₁	8b ₁	5a ₂	7b ₁	4a ₂	6b ₁			
 26 $\equiv$	ber. 6.72	7.25	7.35	8.01	8.49	8.53	8.58	8.63	8.69	9.35	9.54		nein	(0.53)	(6.99)
	10a ₂	12b ₁	9a ₂	8a ₂	11b ₁	7a ₂	10b ₁	9b ₁	6a ₂	8b ₁	5a ₂	4a ₂			

Tab. 9 (Forts.):

Kohlenwasserstoff	IP ₁	IP ₂	IP ₃	IP ₄	IP ₅	IP ₆	IP ₇	IP ₈	IP ₉	IP ₁₀	IP ₁₁	IP ₁₂	IP ₁₃	IP ₁₄	Inversion	ΔIP	$\overline{IP}$
gem. 	6.86	7.07	7.40	7.90	7.90										nein	0.21	6.97
ber. 	s	d	s														
	6.97	7.1	7.41	7.91	8.07												
	24a"	23a"	22a"	21a"	20a"										nein		
gem. 	6.93	6.93	7.53	7.94	7.94	8.5	8.5	8.5	8.5	9.18	9.18	9.6	9.6	9.8	nein	0.0	6.93
ber. 	s	d	s														
	7.09	7.12	7.60	7.90	8.04	8.47	8.48	8.63	8.64	9.03	9.23	9.52	9.66	9.88	nein		
	11a ₂	13b ₁	10a ₂	12b ₁	9a ₂	8a ₂	7a ₂	11b ₁	10b ₁	9b ₁	6a ₂	8b ₁	5a ₂	7b ₁			

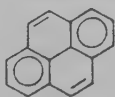
den Werten der IPs der Perylene und Coronene ist zu bemerken, daß sie wegen der benötigten hohen Temperaturen (260-475°C) eine größere Unsicherheit (ca. 0.04 eV) aufweisen als die kleineren Kohlenwasserstoffe (ca. 0.02 eV), was von Bandenverbreiterung in Folge hoher vibratorischer und rotatorischer Anregung der Verbindungen und von apparativen Faktoren herrührt. Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten IPs ist im allgemeinen gut. Bei den für die Berechnung der UV-Bandenlagen wichtigen IP_1 und $IP_{2(3)}$ fällt jedoch auf, daß sie um 0.03 bis 0.19 eV ausnahmslos kleiner sind als die berechneten. Die Ursache für diese einseitige Abweichung ist ungeklärt.

7.2.3. Die PE-Spektren der synthetisierten Perylene

Die Perylene 35, 52 und 56 weisen eine normale Bandenfolge von s, d, s auf, bei den Perylenen 53 und 54 ist die Reihenfolge s, s, d, es liegt also eine Inversion vor und ΔIP ist groß.

In Abb. 8 sind die ersten IPs der homologen Dibenzo [b,n] perylen-Reihe sowie der analogen Perylen-Reihe korreliert. Die zweiten Mitglieder der beiden Reihen (35 und 45) gehen aus der ersten (33 und 6) durch benzogene Anellierung hervor; IP_1 wird jeweils abgesenkt (die HOMOs von 33 und 6 sind jeweils antisymmetrisch bezüglich der eingezeichneten Spiegelebene), IP_2 wird angehoben (die MOs sind symmetrisch bezüglich der Spiegelebene).

Während in der Perylen-Reihe 123 und 60 aus 45 durch lineare Anellierung hervorgehen (kein Sextettgewinn, die IPs verändern sich gemäß Regel a)), sollte die Anellierung von 35 zu 52 die IPs nach Regel b) für anguläre Anellierung verändern (die Sextettzahl wird erhöht); beobachtet wird jedoch eine IP-Änderung wie bei einer linearen Anellierung (s. auch Kap. 7.2.4.). In diesem Fall stoßen das Clar'sche Sextettkonzept und die daraus abgeleiteten Anellierungsregeln an ihre Grenzen. Die weitere lineare Anellierung zu 53 und 54 verändert die IPs erwartungsgemäß; ΔIP wird von 35 über 52 bis 54 größer. Der Einfluß durch die lineare Anellierung besonders in der Dibenzo [b,n] perylen-Reihe auf IP_1 ist jedoch klein im Vergleich zu anderen homologen Reihen mit kleinerem Basissystem wie z.B. Pyren (122). Die Orbitalenergien der großen Dibenzo [b,n] perylene werden durch die verhältnismäßig kleinen Acen-Äste nur wenig gestört.



122

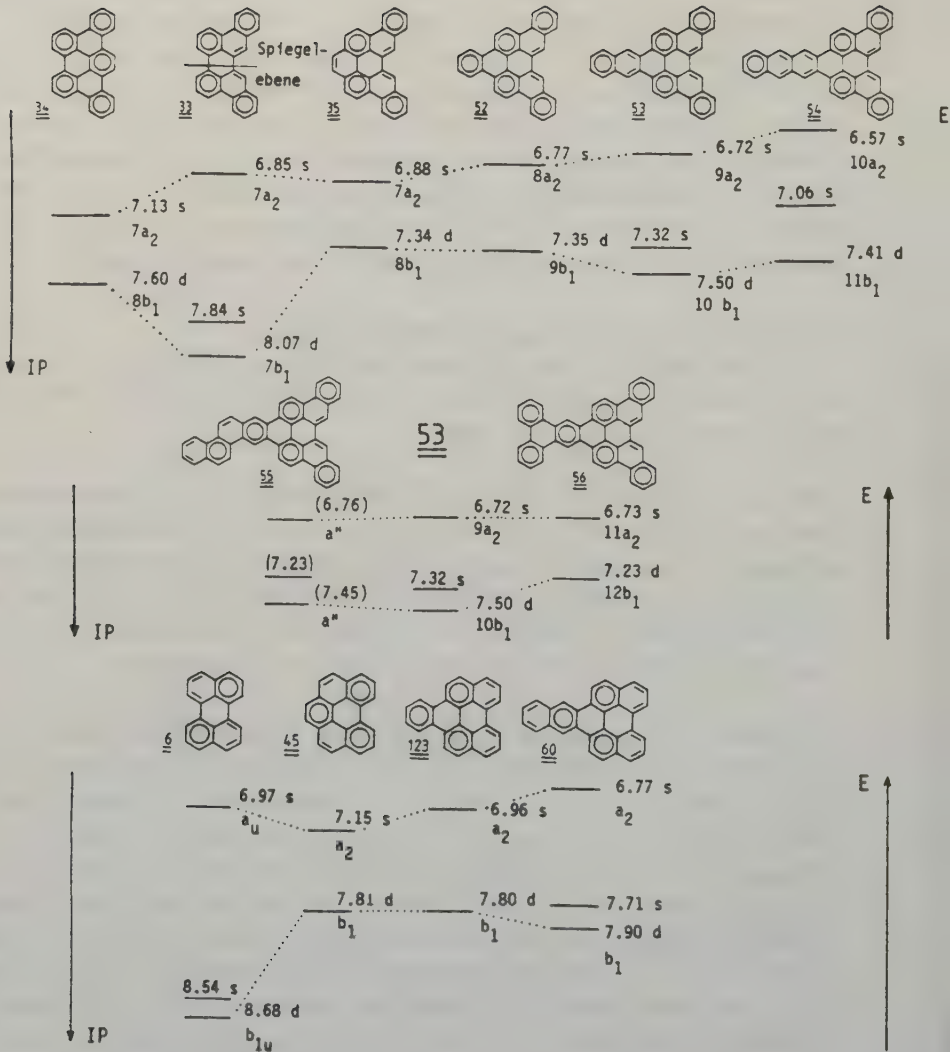


Abb. 8: Die ersten Ionisationspotentiale (in eV) einiger Perylene im Vergleich; s = scharfe, d = diffuse Bande. Symmetrien der zugehörigen Hückel-MOs.

56 geht aus 52 durch doppelte anguläre Anellierung hervor; IP_1 bleibt konstant, IP_2 wird abgesenkt, ΔIP wird kleiner (Regel b)). 55 geht aus 52 durch angulär-lineare Anellierung hervor. Es liegen keine gemessenen Ionisationspotentiale vor, aber die berechneten zusammen mit der Perimeter-Korrelation (s. Abb. 9) zeigen, daß auf jeden Fall wie bei 52 eine Inversion vorliegen muß (vermiedene Kreuzung der zweit- und drittobersten Orbitale in Abb. 9). ΔIP wird mit Sicherheit größer sein als beim isomeren 56, IP_1 sollte kleiner sein als bei 56. Die ersten drei Ionisationspotentiale dürften um 0.05-0.10 eV unter den berechneten liegen.

7.2.4. Die PE-Spektren der synthetisierten Coronene

Das PE-Spektrum des Tribenzo [a,g,m] coronens 21 (s. Abb. 10) unterscheidet sich von den Spektren der anderen [m]-anellierten Dibenzo [a,g] coronene. Die beiden obersten besetzten Orbitale von 21 sollten wegen des Vorliegens einer höherzähligen Symmetrieachse entartet sein, was die HMO-Rechnung bestätigt. Wie beim Benzol¹⁶¹, Triphenylen 4^{165a} und Coronen 7^{165b} erwartet man eine Jahn-Teller-Aufspaltung in der ersten PE-Bande. Diese wird auch beobachtet: die zweite Feinstrukturkomponente der ersten Bande weist wie bei den genannten Molekülen eine Dublettstruktur auf; bei Molekülen ohne Entartung der obersten Orbitale, wie z.B. den Perylenen 53 und 54, fehlt eine solche (s. Abb. 11 und 12). Die Aufspaltung beim C_{36} -Kohlenwasserstoff 21 ist erwartungsgemäß^{165a} kleiner als beim Triphenylen 4 (18 C-Atome) oder gar beim Benzol; sie ist aber größer als bei den Hexabenzocoronenen 10 und 20 mit 42 bzw. 46 C-Atomen, bei denen sie nicht mehr nachweisbar ist⁵⁸.

Das Auftreten einer Jahn-Teller-Aufspaltung im PE-Spektrum des Tribenzocoronens 21 kann zusammen mit dessen Bandenarmut als ein weiterer Strukturbeweis für 21 angesehen werden.

Die PE-Spektren der Coronene 22-25 weisen alle die Bandenfolge s,d,s auf. In Abb. 13 sind die beiden ersten IPs der homologen Reihe von Dibenzo[a,g]-coronene 15 bis Dibenzo [a,g] triphenyleno [2,3-m] coronen 25 korreliert.

21 geht aus 15 durch anguläre Anellierung hervor; IP_1 bleibt konstant, IP_2 sinkt so weit, daß $\Delta IP = 0$ wird (gemäß Regel b) und im Gegensatz zu den entsprechenden Dibenzoperylenen).

[42] Annulen + Butadien

"Dibenzo-benzochrysenoperylen"

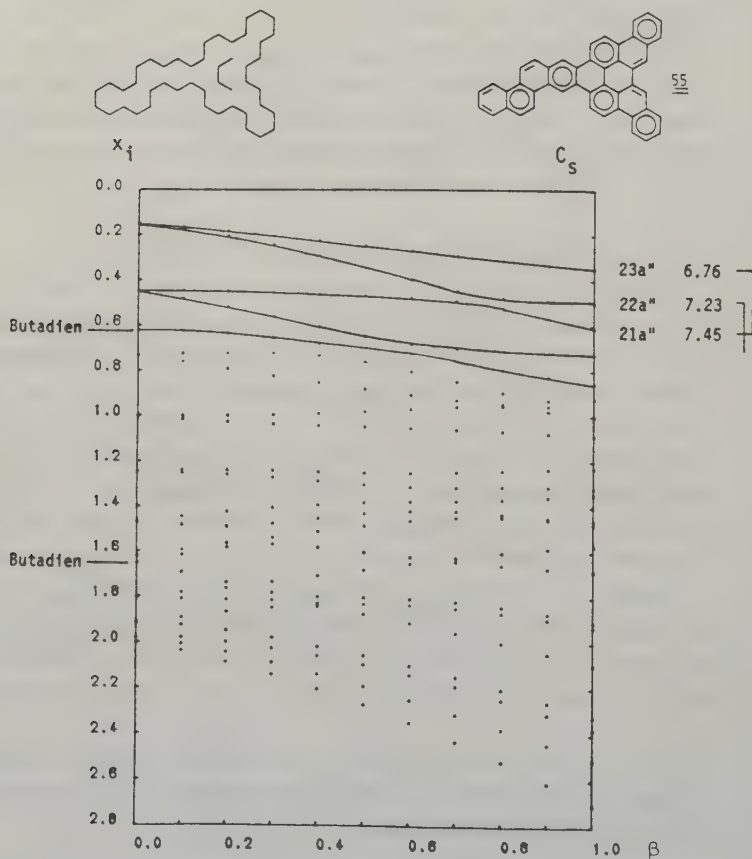


Abb. 9: Korrelation der besetzten Orbitale des [42]Annulens und des Butadiens mit denen des "Dibenzo-benzochrysenoperylens" 55. Ordinate: HMO- Energieeigenwerte. Abszisse: Resonanzintegral β der intramolekularen Querbindungen. Punktgruppe C_s . Berechnete Ionisationspotentiale in eV. Symmetrien der MOs.

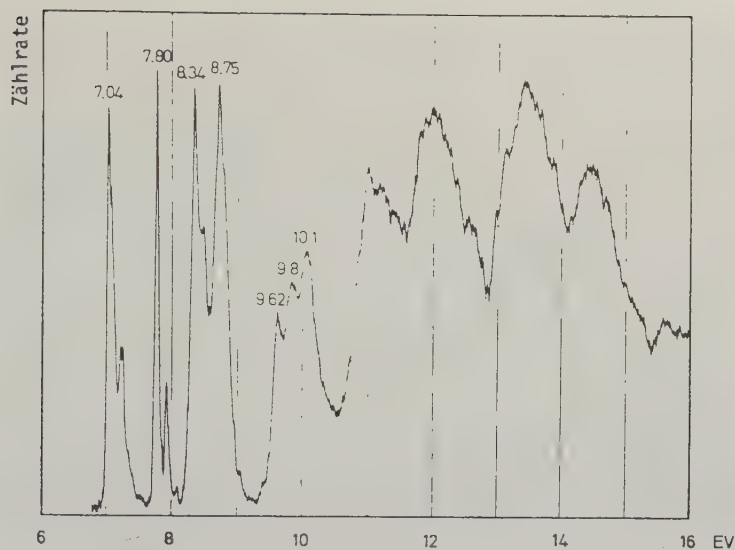


Abb. 10: PE-Spektrum des Tribenzo[a,g,m]coronens **21** (330°C).

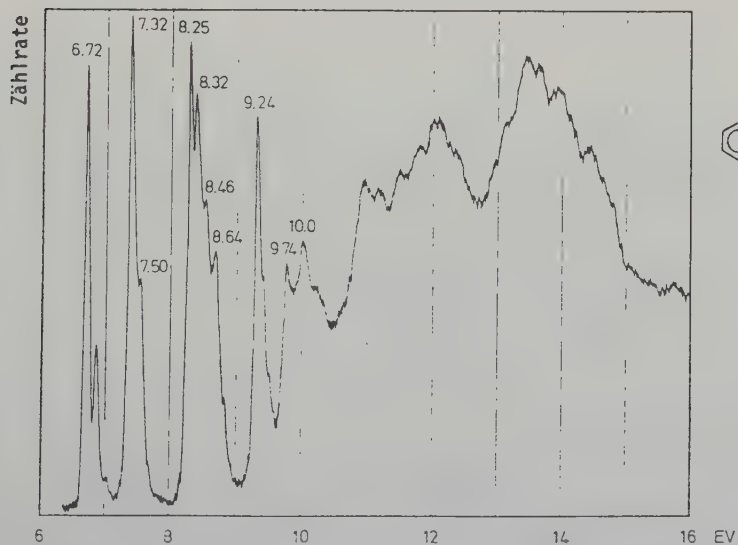


Abb. 11: PE-Spektrum des "Anthradibenzopyrylens" **53** (370°C).

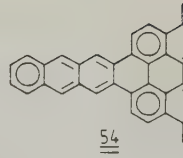
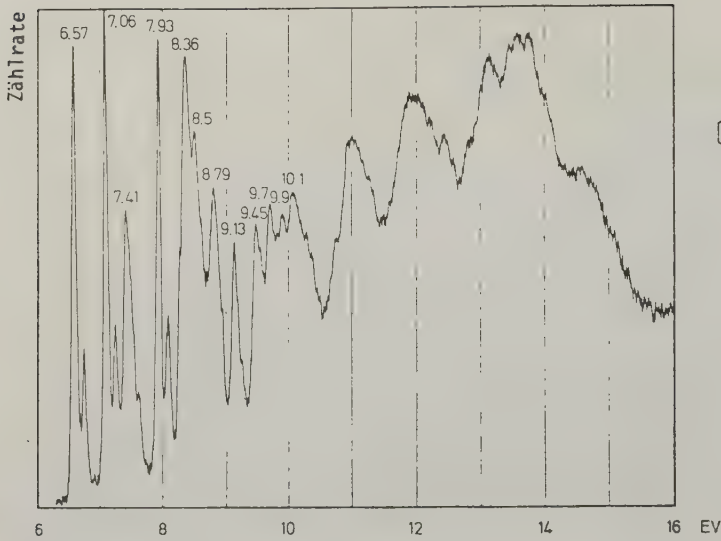
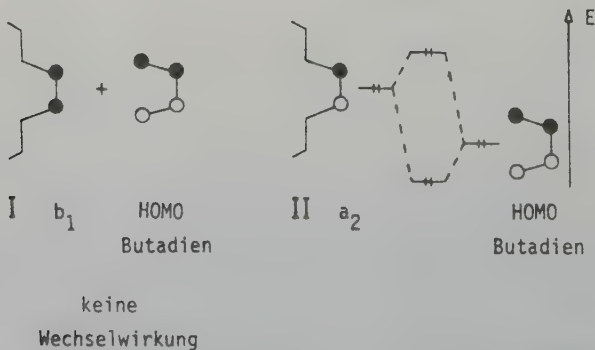


Abb. 12: PE-Spektrum des "Dibenzotetraceno[1,2-b]perylens" 54 (390°C).

Das unterschiedliche Verhalten der Ionisationspotentiale bei der Anellierung von Dibenzo[a,g]coronen 15 und Tribenzo[b,ghi,n]perylene 35 kann durch eine einfache störungstheoretische Betrachtung verstanden werden. Die Symmetrie des HOMO von 15 ist b_1 , die des zweitobersten besetzten MOs a_2 . Fügt man eine Butadien-Einheit hinzu, ändert sich aus Symmetriegründen nichts



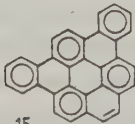
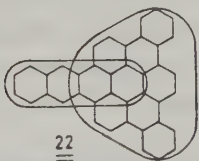
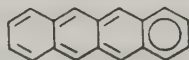
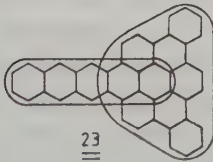
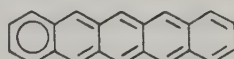
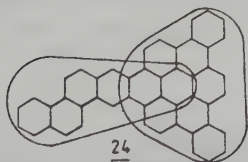
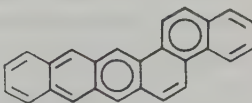
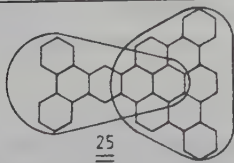
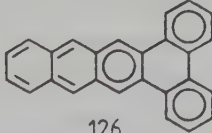
der Energie des HOMOs (hier I), die Energie des zweitobersten besetzten Orbitals (hier II) wird angehoben. Positionen an Doppelbindungen in der Clar-schen Sextettschreibweise zeigen normalerweise das Knotenverhalten von I für das HOMO und das Knotenverhalten von II für das zweitoberste besetzte Orbital. Beim Tribenzo [b,ghi,n] perylen 35 ist jedoch die Symmetrie des HOMOs (hier II) a_2 , die des zweitobersten besetzten Orbitals (hier I) b_1 ; die Energie des HOMOs wird durch die Anellierung angehoben, IP_1 sinkt, während IP_2 gleich bleibt. Damit gleicht das Anellierungsverhalten von 35 dem des Benzoperylens 45. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist die Tatsache, daß 35 einer der wenigen Fälle ist, wo durch die Clar-Formel weniger als 50% der Gesamtzahl der Kekulé-Formeln erfaßt wird (s. Anhang, Kap.1).

Die weitere Anellierung von 21 zu 22 und 23 ist linear.; IP_1 sinkt erwartungsgemäß ab, IP_2 verändert sich weniger, ΔIP wird dadurch größer (für 23 existieren nur berechnete IPs; die beiden obersten IPs dürften um ca. 0.1 eV unter den berechneten liegen). 25 geht aus 22 durch doppelte anguläre Anellierung hervor. IP_1 bleibt unverändert, IP_2 wird so weit abgesenkt, daß $\Delta IP \approx 0$ wird. Durch angulär-lineare Anellierung von 22 erhält man 24; die IPs verändern sich dabei kaum. 24 und 25 sind isomer; die beiden $\bar{IP}$ sind praktisch identisch, wie es Regel d) fordert. IP_1 von 25 ist höher, ΔIP kleiner als das von 24, wie es die Vollbenzoidität von 25 erwarten läßt (s. Regel e)).

Die Coronene 15 und 21 bis 25 gehen aus den Perylenen 35 und 52 bis 56 durch benzogene Anellierung an der [cde]-Position, einer Butadien-Einheit in der Clar-Formel, unter Sextettgewinn hervor (s. Abb. 13). IP_1 steigt in allen Fällen. Beim Übergang von 35 zu 15 findet eine Orbitalüberkreuzung statt, die auch bei der benzogenen Anellierung an der [ghi]-Position von 34 zu 15 festgestellt wird; in letzterem Fall führt sie dazu, daß IP_1 sinkt.

In der Dibenzocoronene-Reihe (nicht aber in der Perylen-Reihe) ist ein Phänomen zu beobachten, das ähnlich von Clar und Schmidt schon in der Coronene-, der Phen- und der Pyren-Reihe beobachtet wurde¹⁷¹: die ersten Ionisationspotentiale von 22 - 25 sind praktisch identisch mit denen des inkorporierten Acen-Astes (s. Tab. 10), die zweiten Ionisationspotentiale stimmen innerhalb von ± 0.11 eV mit IP_1 von Dibenzo [a,g] coronen 15 überein. Eine theoretische Erklärung dieses Phänomens steht noch aus.

Tab. 10: IP_1 und IP_2 der Coronene 22 bis 25 (Werte in Klammern sind extrapoliert), IP_1 der inkorporierten Acene und IP_1 von 15.

Coronen	IP_1 (eV)	IP_2 (eV)	Acen	IP_1 (eV)
 <u>15</u>	7.04			
 <u>22</u>	6.91	7.10	 <u>29</u>	6.97
 <u>23</u>	(6.63)	(7.10)	 <u>124</u>	6.61
 <u>24</u>	6.86	7.07	 <u>125</u>	6.83
 <u>25</u>	6.93	6.93	 <u>126</u>	6.97

7.3. Die UV- und Fluoreszenz-Spektren der Perylene und Coronene

7.3.1. Vergleich der experimentellen und berechneten Bandenlagen

In den Tab. 11 und 12 sind die beobachteten Bandenlagen der synthetisierten Perylene und Coronene in 1,2,4-Trichlorbenzol zusammengefaßt und klassifiziert. Auf eine Identifizierung der β' -Banden wurde verzichtet. Für die längstwellige Bande wurde jeweils das Maximum der ersten Feinstrukturkomponente aufgeführt, für die kürzerwelligeren Banden die Lage der ersten sicher zuzuordnenden Feinstrukturkomponente (Schulter oder Maximum). Berechnungen der Lage der 0-0 Übergänge mit den Korrelationen (2) bis (5) wurden mit den nach Gleichung (1) berechneten IPs ($\lambda_{\text{Hü}}$) und den gemessenen IPs (λ_{IP}) durchgeführt. Die Werte in den Tab. 11 und 12 sind mit einer Lösungsmittelkorrektur für 1,2,4-Trichlorbenzol (-1400 cm^{-1} für die p- und β -Banden, -350 cm^{-1} für die α -Bande) versehen. In den Tab. 11 und 12 werden außerdem die 0-0-Übergänge der Fluoreszenz-Emission angegeben.

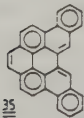
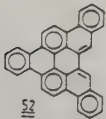
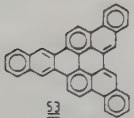
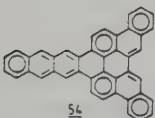
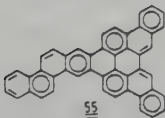
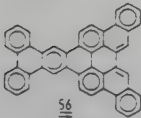
Die Voraussagen der Bandenlagen mit Hilfe der Hückel-Rechnung erwies sich als erstaunlich gut; die Abweichung von den experimentellen Werten beträgt meist nur wenige nm. Die Korrelation mit Hilfe der gemessenen IPs ergibt dagegen fast durchwegs zu kleine Energien (eine Folge der Tatsache, daß die obersten zwei oder drei gemessenen IPs immer kleiner waren als die berechneten). Entweder ergeben die Korrelationen (2) bis (5), die ja an Hand gemessener Ionisationspotentiale erstellt wurden, für die vorliegenden perikondensierten Aromaten aus unbekannten Grund eine systematische Abweichung, oder die Meßwerte der ersten drei Ionisationspotentiale sind alle zu niedrig.

7.3.2. Anellierungsregeln innerhalb homologer Reihen

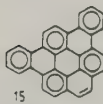
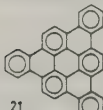
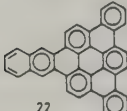
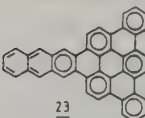
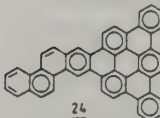
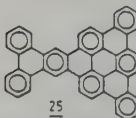
Mit Hilfe der Korrelationen (2) bis (5) konnte ich, ausgehend von den IP-Anellierungsregeln in Kap. 7.2.1., die folgenden UV-Anellierungsregeln durchsichtig formulieren, die von Clar schon lange aufgestellt worden sind^{45, 170, 171, 172}:

- a) Lineare Anellierung: die p-Bande wird bathochrom verschoben. Die β -Bande, die in guter Näherung eine Funktion von $\bar{IP}$ ist, wandert mit dieser Größe

Tab. 11: Experimentelle Bandenlagen der Perylene 35 und 52-56 in 1,2,4-Trichlorbenzol (λ_{TCB}), mit Hilfe der Hückel-Rechnung und den Gleichungen (1)-(5) berechnete Bandenlagen ($\lambda_{\text{Hü}}$) und mit Hilfe der Ionisationspotentiale und den Gleichungen (2)-(5) berechnete Bandenlagen (λ_{IP}) (alle in nm; die letzten beiden mit einer Lösungsmittelkorrektur für 1,2,4-Trichlorbenzol). Außerdem angegeben sind die 0-0 Übergänge der Fluoreszenz-Emission in 1,2,4-Trichlorbenzol (in nm), IP_1 , ΔIP und $\overline{\text{IP}}$ (alle in eV; Werte in Klammern sind berechnet).

Kohlenwasserstoff		α -Bande	p-Bande	(β)-Bande	β -Bande	Fluoreszenz-Emission	IP_1 , ΔIP , $\overline{\text{IP}}$
 <u>35</u>	λ_{TCB}	443	420		350	432.9, 444.9	$\text{IP}_1 = 6.88$
	$\lambda_{\text{Hü}}$	439	406		352		$\Delta\text{IP} = 0.46$
	λ_{IP}	452	427		359		$\overline{\text{IP}} = 7.11$
 <u>52</u>	λ_{TCB}		433		347	442.5	$\text{IP}_1 = 6.77$
	$\lambda_{\text{Hü}}$	442	440		347		$\Delta\text{IP} = 0.58$
	λ_{IP}	462	451		366		$\overline{\text{IP}} = 7.06$
 <u>53</u>	λ_{TCB}		449	373	341.5	457.5	$\text{IP}_1 = 6.72$
	$\lambda_{\text{Hü}}$		457	377	353		$\Delta\text{IP} = 0.78$
	λ_{IP}		468	385	359		$\overline{\text{IP}} = 7.14$
 <u>54</u>	λ_{TCB}		494	417	355.5	503.2	$\text{IP}_1 = 6.57$
	$\lambda_{\text{Hü}}$		497	415	362		$\Delta\text{IP} = 0.84$
	λ_{IP}		504	421	377		$\overline{\text{IP}} = 6.99$
 <u>55</u>	λ_{TCB}		448.5	362	352.5	457	$\text{IP}_1 = (6.76)$
	$\lambda_{\text{Hü}}$		456	377	358		$\Delta\text{IP} = (0.68)$
	λ_{IP}						$\overline{\text{IP}} = (7.00)$
 <u>56</u>	λ_{TCB}		442		360.5	450.8	$\text{IP}_1 = 6.73$
	$\lambda_{\text{Hü}}$	450	442		363		$\Delta\text{IP} = 0.39$
	λ_{IP}	474	456		380		$\overline{\text{IP}} = 6.98$

Tab. 12: Entsprechende Daten der Coronene 15 und 21-25; zur Bedeutung der Größen s. Tab. 11. Zusätzlich aufgeführt ist das Energieverhältnis β -Bande/ α -Bande (E_{β}/E_{α}).

Kohlenwasserstoff		α -Bande	p-Bande	β -Bande	E_{β}/E_{α}	Fluoreszenz-emission	$IP_1, \Delta IP, \overline{IP}$
 <u>15</u>	λ_{TCB}	433.5	379	349	1.24		$IP_1 = 7.04$
							$\Delta IP = 0.14$
							$\overline{IP} = 6.97$
 <u>21</u>	λ_{TCB}	430	369	343.5	1.25	431.5	$IP_1 = 7.04$
	$\lambda_{Hü}$	433	367	358			$\Delta IP = 0.0$
	λ_{IP}	457	388	375			$\overline{IP} = 7.04$
 <u>22</u>	λ_{TCB}	440.5	401	348.5	1.26	440.9	$IP_1 = 6.91$
	$\lambda_{Hü}$	446	397	356			$\Delta IP = 0.19$
	λ_{IP}	465	414	375			$\overline{IP} = 7.00$
 <u>23</u>	λ_{TCB}	464	475	378.5	1.22	479	$IP_1 = (6.72)$
	$\lambda_{Hü}$	473	460	378			$\Delta IP = (0.53)$
							$\overline{IP} = (6.99)$
 <u>24</u>	λ_{TCB}	444	405	361	1.23	444.9	$IP_1 = 6.86$
	$\lambda_{Hü}$	455	404	365			$\Delta IP = 0.21$
	λ_{IP}	472	423	382			$\overline{IP} = 6.97$
 <u>25</u>	λ_{TCB}	440	383	355	1.24	441.2	$IP_1 = 6.93$
	$\lambda_{Hü}$	448	382	360			$\Delta IP \approx 0$
	λ_{IP}	475	412	388			$\overline{IP} = 6.93$

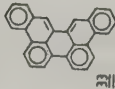
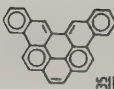
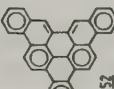
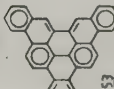
- b) Anguläre Anellierung: die p-Bande wandert hypsochrom (IP_1 bleibt konstant, IP_2 wird kleiner), die β -Bande etwas bathochrom. Bei doppelter angulärer Anellierung wandert die erste Feinstrukturkomponente der β -Bande gegenüber der der einfach anellierten Verbindung häufig nicht oder schwach hypsochrom. Nach der $\overline{IP}$ -Korrelation müßte der 0-0 Übergang bathochrom verschoben werden; mir fiel jedoch auf, daß die vibratorische Frequenz beim Übergang zum doppelt anellierten System häufig größer wird, die Banden werden also auseinandergezogen, das Maximum des Übergangs könnte so bei kürzeren Wellenlängen erscheinen trotz bathochromer Verschiebung des 0-0 Übergangs.

7.3.3. Die UV- und Fluoreszenz-Spektren der synthetisierten Perylene

Wie schon in Kap. 4.3.1. erwähnt, bilden die Verbindungen 35 und 52 bis 56 eine homologe Reihe, deren UV-Spektren nichts mit denen des bei 53 bis 56 namensgebenden Hexaphens gemeinsam haben, wohl aber mit dem des Perylens. Die ersten Feinstrukturkomponenten sind außer bei 54 die intensivsten mit hohen $\log \epsilon$ -Werten von 4.4 bis 4.5 (s. Abb. 14-19). Die molaren Extinktionen der β -Banden werden mit zunehmender linearer Anellierung größer; letztere sind in der Achse der Anellierungsrichtung polarisiert. Die erste Feinstrukturkomponente ist außer bei 35 die intensivste. Die Vibrationsfeinstruktur bei beiden Bandentypen sowie bei der (β)-Bande (s. unten) ist die erwartete mit $\Delta\tilde{\nu} \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$. Zwei benachbarte Maxima von verschiedenen Bandentypen weisen meist $\Delta\tilde{\nu} \neq 1400 \text{ cm}^{-1}$ auf, so daß die Zuordnung der Banden keine Schwierigkeiten bereitete.

35 geht aus 33 durch benzogene Anellierung hervor (s. Tab. 13), was wegen der a_2 -Symmetrie des HOMOs von 33 einen hypsochromen Shift der p-Bande und einen bathochromen Shift der β -Bande bewirkt (IP_2 wird kleiner, ebenso ΔIP). Mit zunehmender linearer Anellierung von 35 über 52 (s. Kap. 7.2.3.) bis 54 verschiebt sich die p-Bande bathochrom. Außerdem wächst ΔIP von 0.46 eV (35) auf 0.84 eV (54); so ist bei 35 die längstwellige Bande die α -Bande (wie es auch die Rechnung fordert), bei 52 ($\Delta IP = 0.58 \text{ eV}$) liegt wieder wie bei 33 die p-Bande als erste vor (die Rechnung sagt die α -Bande als die etwas längerwellige voraus). Die Energien der β -Bande verhalten sich analog zur Größe von $\overline{IP}$ (mit einer insignifikanten Ausnahme bei 52). Die Perylene 52 und 54

Tab. 13: UV-Bandenlangen (in nm), IP_1 , ΔIP und $\overline{IP}$ (in eV) einiger [ghi]-annelierter Perylene und [ghi]-annelierter Dibenzo[b,n]perylene (Werte in Klammern sind berechnet). Die Werte der Perylene 6, 33, 45, 60 und 123 sind Lit. 58 entnommen, die der Perylene 128-130 Lit. 138.

Kohlenwasserstoff	Solvens	Bande	IP_1 , ΔIP , $\overline{IP}$	Kohlenwasserstoff	Solvens	Bande	IP_1 , ΔIP , $\overline{IP}$
 <u>6</u>	Methanol/ Ethanol	p 439.5 (β) 291.5 β 264.5	$IP_1 = 6.97$ $\Delta IP = 1.71$ $\overline{IP} = 7.83$	 <u>33</u>	Benzol	p 440 (β) 333 β 302	$IP_1 = 6.85$ $\Delta IP = 1.22$ $\overline{IP} = 7.46$
 <u>45</u>	Benzol	α 406.5 p 387.5 β 303	$IP_1 = 7.15$ $\Delta IP = 0.66$ $\overline{IP} = 7.48$	 <u>35</u>	TCB ^a	α 443 p 420 β 350	$IP_1 = 6.88$ $\Delta IP = 0.46$ $\overline{IP} = 7.11$
 <u>123</u>	Benzol	p 418 β 310.5	$IP_1 = 6.96$ $\Delta IP = 0.84$ $\overline{IP} = 7.38$	 <u>52</u>	TCB ^a	p 433 β 341	$IP_1 = 6.77$ $\Delta IP = 0.58$ $\overline{IP} = 7.06$
 <u>60</u>	Benzol	p 457 (β) 352 β 315	$IP_1 = 6.77$ $\Delta IP = 1.13$ $\overline{IP} = 7.33$	 <u>53</u>	TCB ^a	p 449 (β) 417 β 355	$IP_1 = 6.72$ $\Delta IP = 0.78$ $\overline{IP} = 7.11$

Tab. 13 (Forts.):

Kohlenwasserstoff	Solvens	Bande	$IP_1, \Delta IP, \overline{IP}$	Kohlenwasserstoff	Solvens	Bande	$IP_1, \Delta IP, \overline{IP}$
	TCB ^a	p 523 (β) 406.5 β 337	$IP_1 = (6.57)$ $\Delta IP = (1.34)$ $\overline{IP} = (7.24)$		TCB ^a	p 494 (β) 417 β 355	$IP_1 = 6.57$ $\Delta IP = 0.84$ $\overline{IP} = 6.99$
	Dioxan	p 452 (β) 348 β 322.5	$IP_1 = (6.74)$ $\Delta IP = (1.03)$ $\overline{IP} = (7.25)$		TCB ^a	p 448.5 (β) 362 β 352.5	$IP_1 = (6.76)$ $\Delta IP = (0.69)$ $\overline{IP} = (7.11)$
	TCB ^a	p 444.5 β 345	$IP_1 = (6.81)$ $\Delta IP = (0.75)$ $\overline{IP} = (7.19)$		TCB ^a	p 442 β 361	$IP_1 = 6.73$ $\Delta IP = 0.39$ $\overline{IP} = 6.93$

^a 1,2,4-Trichlorbenzol

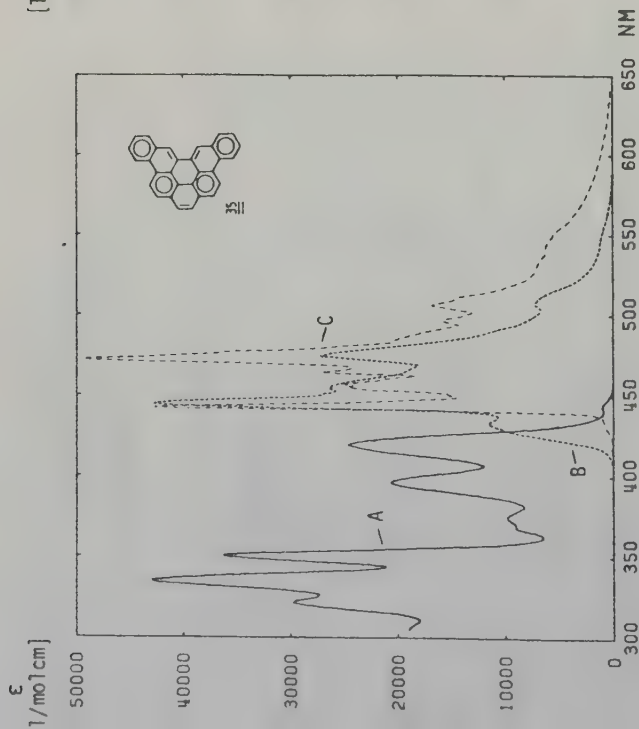
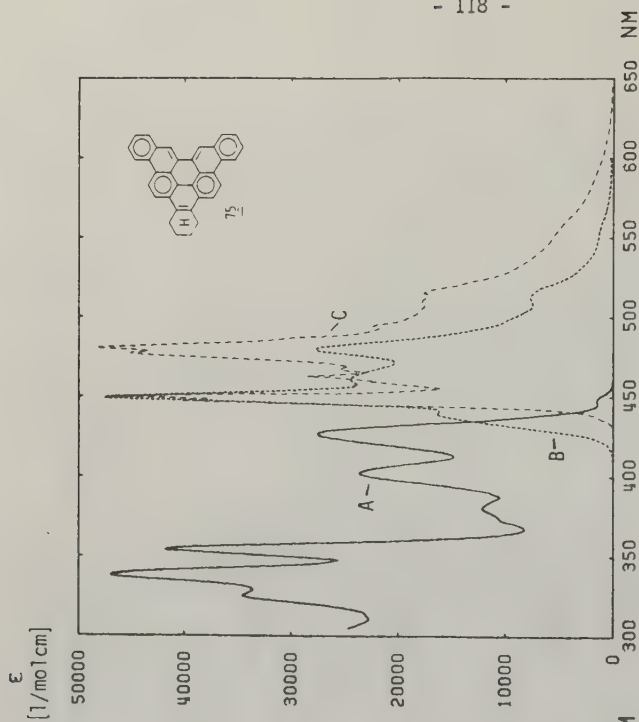


Abb. 14a: Tribenzo[b,ghi]perylene 35: (A) Absorptionsmaxima (nm) und log ϵ -Werte (in Klammern) in 1,2,4-Trichlorbenzol: 443 (2.99), 420 (4.39), 414.5 (s, 4.31), 395.5 (4.31), 375 (3.99), 368 (3.95), 350.5 (4.56), 335 (4.63), 321.5 (4.47); (B) Fluoreszenz-Emission (nm; $\lambda_{\text{Ex}} = 333$ nm) und relative Intensitäten (in Klammern) bei 25°C in 1,2,4-Trichlorbenzol: 432.9 (0.26), 444.9 (1.00), 455.6 (0.61), 474.8 (0.63), 507.6 (0.17); (C) Fluoreszenz-Emission wie oben, aber bei -196°C: 442.6 (0.86), 456.3 (0.56), 465.0 (0.55), 472.5 (1.00), 484.2 (s, 0.43), 497.0 (0.32), 505.7 (0.36), 450.2 (0.93), 459.5 (s, 0.47), 462.9 (0.63), 476.3 (0.53), 477.4



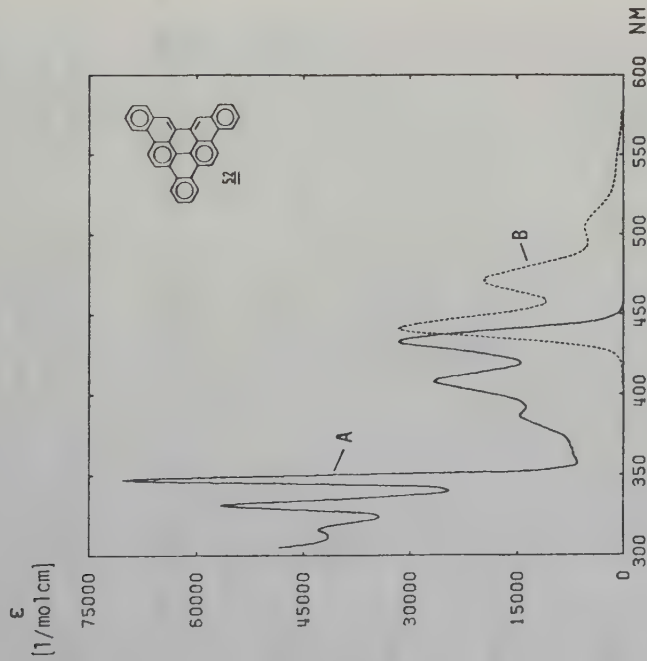


Abb. 15: Dibenzo[b,n]naphtho[1,2,3,4-ghi]perylene **52**: (A) Absorptionsmaxima (nm) und $\log \epsilon$ -Werte (in Klammern) in 1,2,4-Trichlorbenzol: 433 (4.52), 408 (4.42), 387 (4.15), 368 (3.86), 347 (4.84), 331.5 (4.74), 316 (4.63); (B) Fluoreszenz-Emission (nm), $\lambda_{\text{Ex}} = 365$ nm) und relative Intensitäten (in Klammern) in 1,2,4-Trichlorbenzol: 442.2 (1.00), 471.2 (0.63), 504.4 (0.18).

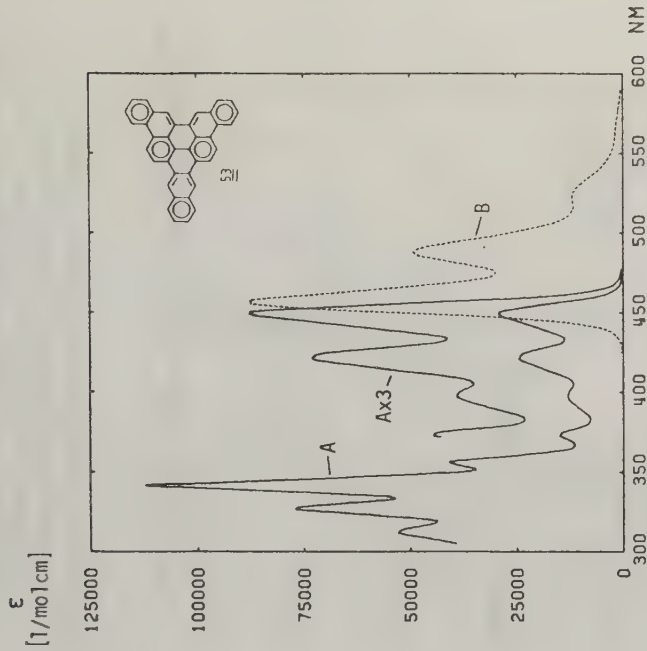


Abb. 16: "Anthra[1,2,3,4-ghi]dibenzo[b,n]perylene" **53**: (A) Absorptionsmaxima (nm) und $\log \epsilon$ -Werte (in Klammern) in 1,2,4-Trichlorbenzol: 449 (4.47), 422 (4.39), 398 (4.12), 373 (4.17), 356 (4.61), 341.5 (5.05), 327 (4.89), 312 (4.72); (B) Fluoreszenz-Emission (nm), $\lambda_{\text{Ex}} = 372$ nm) und relative Intensitäten (in Klammern) in 1,2,4-Trichlorbenzol: 457.7 (1.00), 488.2 (0.57), 521.8 (0.14).

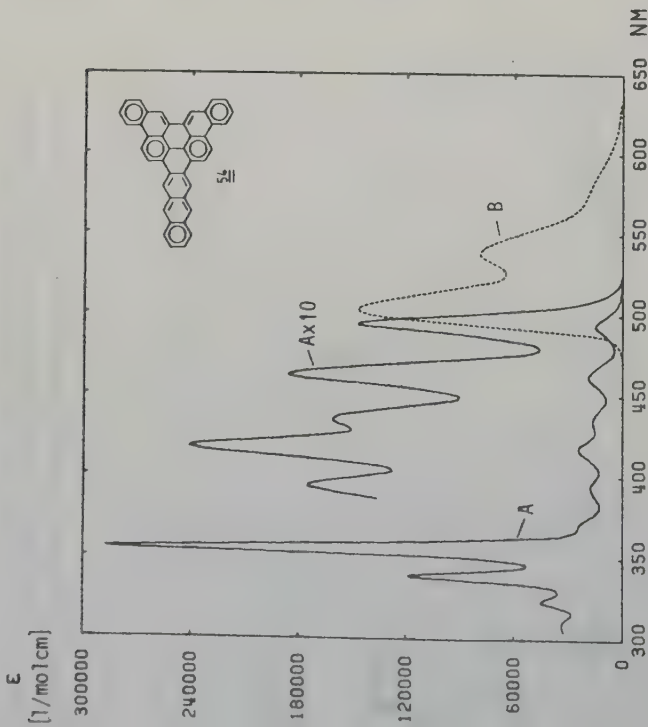


Abb. 17: "Dibenzo[b,n]tetraceno[1,2,3,4-ghi]perylene" Σ_{g} : (A) Absorptionsmaxima (nm) und $\log \epsilon$ -Werte (in Klammern) in 1,2,4-Trichlorbenzol: 493 (4.17), 461 (4.27), 434 (4.27), 417.5 (4.38), 393.5 (4.24), 371.5 (5.43), 355.5 (5.45), 338.5 (5.07) 323 (4.65), 309 (4.92); (B) Fluoreszenz-Emission (nm; $\lambda_{\text{Ex}} = 353.5$ nm) und relative Intensitäten (in Klammern) in 1,2,4-Trichlorbenzol: 503.2 (1.00), 538.4 (0.53), 586.5 (0.10).

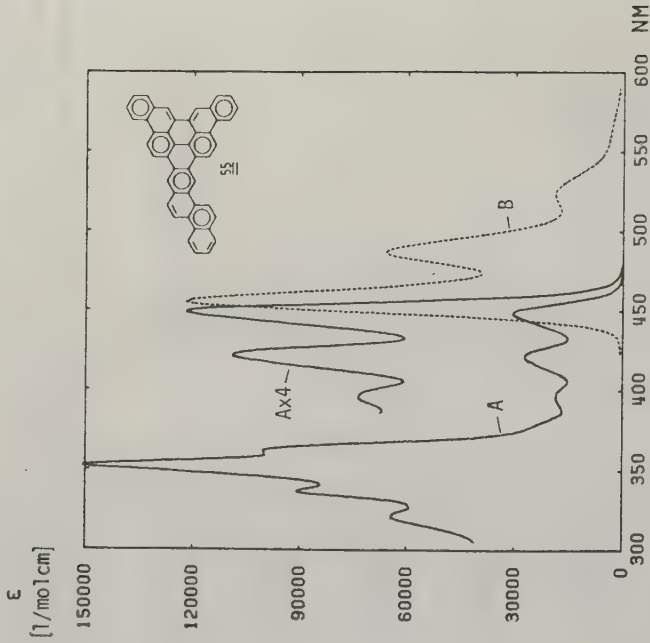


Abb. 18: "Dibenzo[b,n]benzo[2,3]chryseno[8,9,10,11-ghi]perylene" Σ_{g} : (A) Absorptionsmaxima (nm) und $\log \epsilon$ -Werte (in Klammern) in 1,2,4-Trichlorbenzol: 448.5 (4.48), 421.5 (4.44), 395.5 (4.27), 362 (5.00), 352.5 (5.18), 336.5 (4.96), 321 (4.81); (B) Fluoreszenz-Emission (nm; $\lambda_{\text{Ex}} = 351$ nm) und relative Intensitäten (in Klammern) in 1,2,4-Trichlorbenzol: 457 (1.00), 486 (0.54), 523 (0.16).

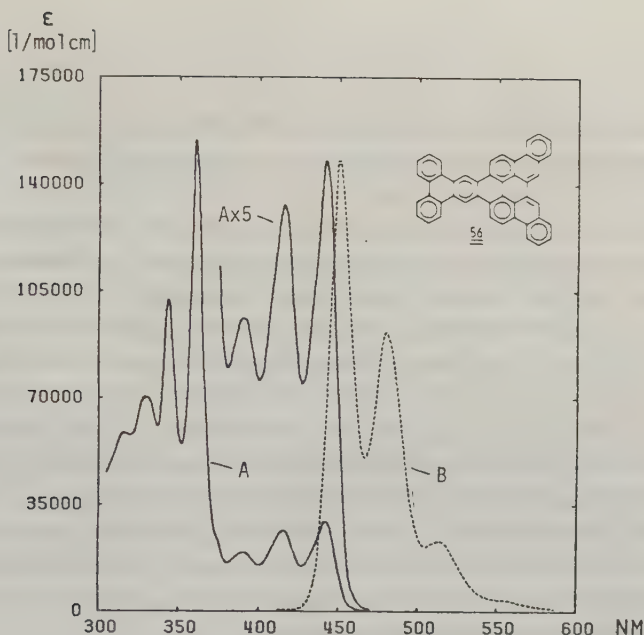


Abb. 19: "Dibenzo[*b,n*]dibenz[1,2;3,4]anthra[6,7,8,9-*ghi*]perylene" 56:

(A) Absorptionsmaxima (nm) und $\log \epsilon$ -Werte (in Klammern) in 1,2,4-Trichlorbenzol: 442 (4.43), 415.5 (4.39), 390 (4.28), 360.5 (5.15), 343.5 (4.96), 329 (4.81), 315 (4.73); (B) Fluoreszenz-Emission (nm; $\lambda_{\text{Ex}} = 359$ nm) und relative Intensitäten (in Klammern) in 1,2,4-Trichlorbenzol: 450.8 (1.00), 480.2 (0.61), 513.5 (0.16).

sind Inversionsfälle, vor der β -Bande liegt also eine (β)-Bande. Perylen 55 geht aus Perylen 53 durch linear-anguläre Anellierung hervor, die die p-Bande praktisch unverändert läßt; die β -Bande wandert gemäß extrapoliertem $\overline{\text{IP}}$ längerwellig. 55 ist laut Hückel-Rechnung ein Inversionsfall (s. Kap. 7.2.3.); das UV-Spektrum bestätigt die Rechnung, zwischen p- und β -Bande liegt eine (β)-Bande. Perylen 56 geht durch doppelte anguläre Anellierung aus 53 hervor; ΔIP wird sehr viel kleiner (0.39 eV), und die Rechnung sagt als längstwellige Bande die α -Bande voraus, die aber nicht beobachtet wird. Zu bemerken ist, daß bei 35 (30 C-Atome) ein ΔIP von 0.46 eV die α -Bande vorne erscheinen läßt, während bei 53 (46 C-Atome) ein ΔIP von 0.39 eV nicht

dazu ausreicht (s. Kap. 7.1.2.). Die p-Bande verschiebt sich gegenüber 53 erwartungsgemäß etwas hypsochrom, die β -Bande bathochrom.

Beim Vergleich der UV-Spektren obiger [ghi]-anellierter Dibenzo[b,n]-perylene mit den Spektren der entsprechenden [ghi]-anellierten Perylene (s. Tab. 13) stößt man wieder auf Abweichungen vom Anellierungsmodell. Die Trends der Bandenlagen innerhalb der homologen Reihe der Perylene 9, 45, 123, 60, 128, 129 und 130 sind die gleichen wie bei den Dibenzo[b,n]perylenen, nur ausgeprägter. Die [ghi]-anellierten Dibenzo[b,n]perylene scheinen auf den ersten Blick aus den [ghi]-anellierten Perylenen durch doppelte anguläre Anellierung hervorzugehen. Die p-Bande sollte dementsprechend leicht hypsochrom verschoben werden, der 0-0 Übergang der β -Bande bathochrom (IP_1 sollte ungefähr gleich bleiben, IP_2 absinken). Das trifft auch für die meisten Perylen-Dibenzoperylen-Paare zu. Die Paare 45, 35 und 123, 52 bilden jedoch eine Ausnahme. Hier findet man einen bathochromen Shift der p-Bande wie bei einer linearen Anellierung.

Dem Clar'schen Anellierungskonzept sind also in der Perylen-Reihe deutliche Grenzen gesetzt. Ein Versuch von mir, mit Hilfe der Pauling'schen π -Bindungsordnung das Anellierungsverhalten in dieser Reihe zu ordnen, schlug fehl. Ich konnte auch keinen störungstheoretischen Ansatz zur Erklärung finden. Der beobachtete Sachverhalt bleibt also ohne theoretische Deutung.

Die Fluoreszenz-Emissionsbanden der intensiv fluoreszierenden Perylene 52 bis 56 sind erwartungsgemäß vom p-Typ mit einem kleinen Stokes-Shift von 8-9 nm und einer Feinstrukturstaffelung von $\Delta\tilde{\nu} \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$. Die 0-0 Übergänge sind immer die intensivsten; es sind drei bis vier Feinstrukturkomponenten zu erkennen. Die Fluoreszenz-Quantenausbeuten wurden nicht bestimmt, sollten aber groß sein. Sämtliche Banden wurden mit Fluoreszenz-Anregung (Messung der Fluoreszenz-Intensität in Abhängigkeit von der anregenden Wellenlänge; das UV-Absorptionsspektrum sollte dabei reproduziert werden) auf ihre Zugehörigkeit zum betreffenden Perylen überprüft.

7.3.4. Duale Fluoreszenz der Perylene 35 und 75

a) Lit.-Ergebnisse: Die wohlbekannte Regel von Kasha¹⁷⁴ sagt aus, daß Lumineszenz eines aromatischen Moleküls nur vom untersten angeregten Singulett-(S_1)- oder Triplett-Zustand erfolgt. Das bedeutet, daß die kürzestwellige Fluoreszenzbande gleich- oder längerwellig liegt als die längstwellige UV-Absorptionsbande. Die in Kap. 7.3.3. aufgeführten Perylene gehorchen beispielsweise alle dieser Regel. Bei Banden mit kleiner vibratorischer Frequenz (z.B. bei der α -Bande, s. Kap. 7.3.5.) können Vorbanden, sogenannte "heiße Banden", auftreten; die relative Intensität der Fluoreszenz aus dem vibratorisch angeregten S_1 gehorcht der Boltzmann-Verteilung.

Die Regel von Kasha kennt jedoch Ausnahmen, bei denen Fluoreszenz aus zwei verschiedenen Zuständen auftritt (duale Fluoreszenz)¹⁷⁵. Ein Typ dieser Ausnahmen ist dadurch gekennzeichnet, daß bei dem betreffenden Aromaten der relativ langlebige α -Zustand dicht unter dem p-Zustand liegt. Hier findet man vor dem O-O Übergang aus dem α -Zustand Fluoreszenzbanden, die kürzerwellig liegen als die längstwellige UV-Bande. Sie weisen eine größere Intensität auf, als es der Boltzmann-Verteilung für einen vibratorisch angeregten S_1 entspricht. Die Emission stammt entweder aus dem intensiv fluoreszierenden S_2 oder aus einem vibratorisch angeregten S_1 , der durch vibronisches An koppeln an S_2 eine hohe Fluoreszenz-Rate besitzt. Beide Zustände werden thermisch aus dem S_1 populierte, wenn die Voraussetzungen für eine Gleichgewichtseinstellung gegeben sind¹⁷⁵. Ob die Fluoreszenz-Vorbanden aus einem angeregten S_1 - oder S_2 -Zustand herrühren, kann durch Tieftemperaturmessungen entschieden werden. Die α -Bande und damit die Fluoreszenz aus S_1 oder einem vibratorisch angeregten S_1 wandert bei tiefen Temperaturen leicht hypsochrom, die p-Bande und damit die Fluoreszenz aus S_2 deutlich bathochrom^{166,177}.

Bekannte Beispiele für diese Art der seltenen dualen Fluoreszenz sind Benzo[ghi]perylen 45¹⁷⁶, Benzo[a]pyren 13¹⁷⁷, Tetraphen 30¹⁷⁸ und Fluoranthen 3¹⁷³.

b) Meßresultate bei den Perylenen 35 und 75: Das Tribenzo[b,ghi,n]perylen 35 und das Tetrahydrodibenzonaphthoperylen 75, das den gleichen Chromophor wie 35 aufweist, erweitern die Reihe der Aromaten mit dualem Fluores-

Tab. 14: Fluoreszenz-Emission in 1,2,4-Trichlorbenzol von Tribenzo[b,ghi,n]-perylen 35 in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Intensität der Vorbanden-Fluoreszenz (Vorb.-Fl.) wurde relativ zum 0-0 Übergang der Fluoreszenz aus dem α -Zustand (α -Fl.) angegeben (rI).

Temperatur	25°C	-20.1°C	-43.5°C	-45.6°C	-59.6°C	-73.9°C	-88.1°C	-196°C
Vorb.-Fl.								
(nm)	432.9	433.4	433.4	433.9	433.8	433.6	433.9	-
rI	26.3%	24.4%	16.9%	15.6%	12.4%	9.3%	6.3%	-
α -Fl.								
(nm)	444.9	443.7	433.2	442.9	442.7	442.6	442.7	442.6

zenz-Verhalten (s. Abb. 14 a und b). Die normale Fluoreszenz-Emission aus S_1 , dem α -Zustand, wird für 35 bei 444.9 nm beobachtet mit einem Stokes-Shift von 1.9 nm: bei 75 liegt die normale Emission bei 449.3 nm, der Stokes-Shift ist 2.3 nm. Den 0-0 Übergängen vorgelagert ist bei 35 eine Bande mit $\lambda_{\max} = 432.9$ nm, $\Delta\tilde{\nu}$ zum 0-0 Übergang beträgt 623 cm^{-1} , zur p-Bande 709 cm^{-1} ; bei 75 liegt eine Bande bei 439.2 nm mit $\Delta\tilde{\nu} = 512\text{ cm}^{-1}$ vor dem 0-0 Übergang, $\Delta\tilde{\nu}$ zur p-Bande beträgt 678 cm^{-1} . Beide Vorbanden sind bei -196°C praktisch verschwunden.

Für 35 wurden Lage und relative Intensität der Vorbande zwischen 25°C und -88.1°C bestimmt (s. Tab. 14). Die erwartungsgemäße Abnahme der Intensität der Vorbande bei Temperaturerniedrigung als Folge verminderter thermischer Populierung zeigt, daß es sich nicht um die Fluoreszenz-Emission einer Verunreinigung handelt. Der Temperatur-Shift der Bande ist wegen der Schulterlage schwierig zu bestimmen; insgesamt ist er schwach bathochrom. Möglicherweise stammt also die Vorbanden-Fluoreszenz aus S_2 , dem p-Zustand. Für eine

sichere Zuordnung sollten die Experimente in Lösungsmitteln anderer Polarität wiederholt werden, in denen unter Umständen eine größere Separation der beiden Banden die Analyse erleichtern könnte.

7.3.5. Die UV- und Fluoreszenz-Spektren der synthetisierten Coronene

Die UV-Spektren der Coronene weisen mit Ausnahme des Spektrums von 23 außergewöhnlich intensive p-Banden auf (s. Abb. 20-24), ohne daß dabei die β -Banden an Intensität verlieren, wie das zum Teil bei den Perylenen der Fall ist. Nur beim Coronen 25 gleichen sich die beiden Intensitäten an. Die ΔIP -Werte sind außer bei 23 klein, so daß bei 21, 22, 24 und 25 die α -Bande die längstwellige im UV-Spektrum ist. Die Vibrationsfeinstruktur aller Banden der Coronene mit Ausnahme von 23, das ein Perylen-ähnliches Spektrum zeigt, unterscheidet sich grundlegend von der der Perylen-Banden. Die ersten Feinstrukturkomponenten sind meist nicht die intensivsten, die einzelnen Komponenten weisen oft $\Delta\tilde{\nu} \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die Komponenten der α -Banden zeigen Vibrationsdifferenzen von 380 bis 910 cm^{-1} ; häufig ist die Summe zweier benachbarter Differenzen $\approx 1400 \text{ cm}^{-1}$. Die Bandenzuordnung gestaltete sich schwieriger als bei den Perylenen, Vergleiche mit der Rechnung und innerhalb der homologen Reihe waren nötig.

Tribenzo [a,g,m] coronen 21 geht aus Dibenzo [a,g] coronen 15 durch anguläre Anellierung hervor; die p- und β -Banden liegen bei 21 deutlich kürzerwellig, die p-Bande erwartungsgemäß, die β -Bande entgegen der IP-Korrelation (s. Regel b)). Aus der linearen Anellierung von 21 zu 22 und 23 resultieren die erwarteten Verschiebungen: die p-Banden wandern bathochrom (bei 23 vor die α -Bande), ebenso die α - und β -Banden. Das Energieverhältnis E_{β}/E_{α} wird, wie es Gleichung (6) fordert, mit abnehmendem $\overline{IP}$ kleiner. Die angulär-lineare Anellierung von 22 führt zu 24; α - und p-Bande verändern sich kaum, die β -Bande wandert bathochrom ($\overline{IP}$ wird kleiner). Durch doppelte anguläre Anellierung von 22 erhält man 25; gemäß Regel b) wandert die p-Bande hypsochrom, die β -Bande etwas bathochrom, allerdings weniger als bei 24 (nach dem $\overline{IP}$ -Kriterium sollte es mehr sein).

In Tab. 15 sind einige Daten der bekannten [a]-anellierten Coronene denen der analogen [a,g,m]-anellierten Coronene gegenübergestellt, die - im Gegen-

satz zu einigen entsprechenden Perylenen - durch eindeutige doppelte Anellierung aus den ersteren hervorgehen. So ist gemäß Regel b) ein ausgeprägter hypsochromer Shift der p-Bande zu beobachten. Auch die α - und β -Banden wandern leicht hypsochrom (wieder entgegen dem $\overline{IP}$ -Kriterium). Aus den Perylenen 52-56 gehen die Coronene 21-25 durch benzogene Anellierung hervor (s. Tab. 11 und Tab. 12). Die p-Banden wandern erwartungsgemäß hypsochrom (IP_1 wird angehoben), die β -Banden verändern sich wie $\overline{IP}$ kaum. Die Lagen der α -Banden der Coronene (mit Ausnahme von 23) sind kurioserweise praktisch identisch mit den p-Bandenlagen der Perylene.

Die Fluoreszenz-Emissionsbanden der Coronene 21, 22, 24 und 25 (s. Abb. 20-24) entsprechen den α -Banden. Die Fluoreszenz-Quantenausbeuten wurden nicht bestimmt, sollten aber klein sein. Der Stokes-Shift ist in allen Fällen minimal (0.4 - 1.5 nm). Die Banden weisen mindestens vier scharfe Feinstrukturkomponenten auf, und ihre Staffelung ist in etwa spiegelbildlich zu der der jeweiligen α -Bande. Vor den 0-0 Übergängen treten in allen vier Spektren zwei heiße Banden mit Intensitäten unter 5% auf; ihr Abstand zum 0-0 Übergang ist $536-599\text{ cm}^{-1}$ und $897-964\text{ cm}^{-1}$ (s. auch Kap. 7.3.4.). Bei den Coronenen 22, 24 und 25 ist die 0-C-Komponente die intensivste.

Beim Tribenzo [a,g,m] coronen 21 hat die $0-818\text{-cm}^{-1}$ -Komponente die höchste Intensität, ähnlich wie beim Coronen 7 ($0-995\text{ cm}^{-1}$)^{186a} und Perihexabenzocoronene 10 ($0-889\text{ cm}^{-1}$)^{186b}. S_1 von 21 weist aller Wahrscheinlichkeit nach die gleiche Symmetrie auf wie S_1 von 7 und 10, also $^1B_{1u}$. Damit ist der 0-0 Übergang Symmetrie-verboden; die trotzdem beachtliche Intensität in 1,2,4-Trichlorbenzol rührt wie im Fall der Phosphoreszenz-Emission (s. Kap. 7.4.2.) vermutlich von einer Störung der Symmetrie des Coronens 21 im elektrischen Feld des Solvens her. Die $0-818\text{-cm}^{-1}$ -Komponente dürfte wie im Fall des Coronens 7 ihre Intensität durch vibronisches Ankoppeln an einen höheren Zustand, dessen Übergang nach S_0 voll erlaubt ist, erhalten.^{186a}

Die Fluoreszenz-Emissionsbande des Coronens 23 entspricht der p-Bande. Das Spektrum gleicht denen der Perylene: die Intensität der Feinstrukturkomponenten nimmt gleichmäßig ab, und $\Delta\tilde{\nu}$ ist ca. 1400 cm^{-1} . Die Emission

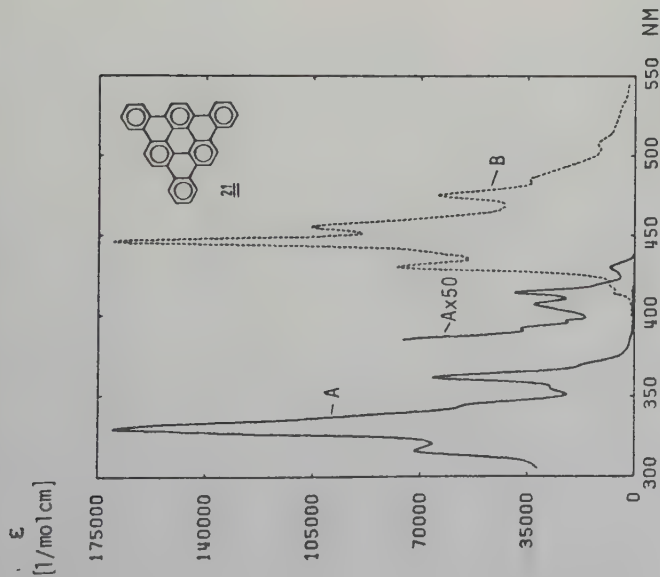


Abb. 20: Tribenzo[a,g,m]coronen 21: (A) Absorptionsmaxima (nm) und $\log \epsilon$ -Werte (in Klammern) in 1,2,4-Trichlorbenzol: 430 (2.20), 414 (2.90), 407 (2.82), 391.5 (2.87), 385 (s, 3.16), 369 (s, 4.25), 361.5 (4.82), 354.5 (s, 4.44), 443.5 (s, 4.75), 329.5 (5.23), 316 (4.86); (B) Fluoreszenz-Emission (nm; $\lambda_{\text{Ex}} = 361$ nm) und relative Intensitäten (in Klammern) in 1,2,4-Trichlorbenzol: 415.8 (0.04), 421.1 (0.05; heiße Banden), 431.9 (0.45), 447.6 (1.00), 457.0 (0.62), 475.7 (0.38), 485.5 (0.20), 508.1 nm (0.07).

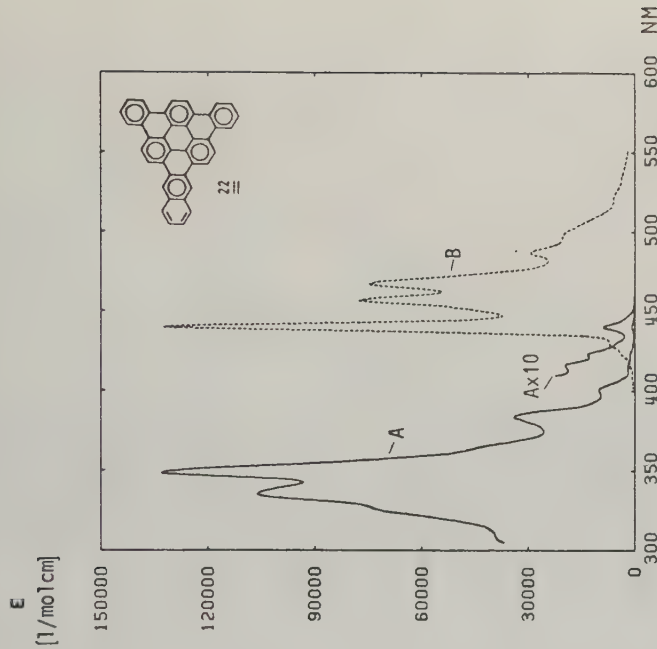


Abb. 21: Dibenzo[a,g]naphtho[2,3-m]coronen 22: (A) Absorptionsmaxima (nm) und $\log \epsilon$ -Werte (in Klammern) in 1,2,4-Trichlorbenzol: 440.5 (2.94), 423 (3.13), 416 (3.29), 401 (4.01), 384 (4.53), 365 (s, 4.63), 348.5 (5.12), 336 (5.02), 327 (s, 4.87), 307 (s, 4.59); (B) Fluoreszenz-Emission (nm; $\lambda_{\text{Ex}} = 384$ nm) und relative Intensitäten (in Klammern) in 1,2,4-Trichlorbenzol: 424.1 (0.02), 429.9 (0.05; heiße Banden), 440.9 (1.00), 458.0 (0.58), 468.4 (0.56), 487.0 (0.21), 522 (0.053).

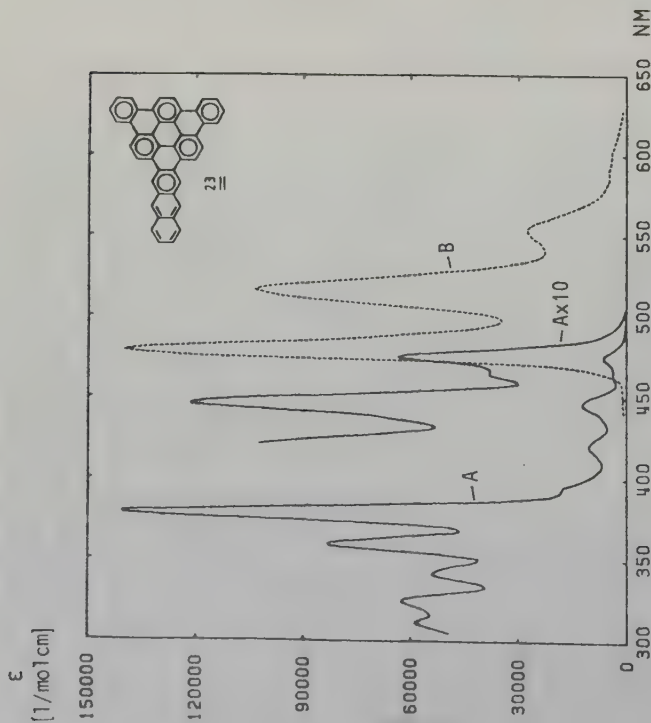


Abb. 22: Anthra[2,3-m]dibenzo[a,g]coronen 23: (A) Absorptionsmaxima (nm) und $\log \epsilon$ -Werte (in Klammern) in 1,2,4-Trichlorbenzol: 475 (3.80), 464 (s, 3.57), 446.5 (4.08) 436.5 (s, 3.80), 420.5 (4.01), 395 (s, 3.57), 378.5 (5.15), 359.5 (4.92), 341.5 (4.73), 324.5 (4.80), 4.23), 378.5 (5.15), 359.5 (4.92), 341.5 (4.73), 324.5 (4.80), 311.5 (4.77); (B) Fluoreszenz-Emission (nm; $\lambda_{\text{Ex}} = 415$ nm) und relative Intensitäten (in Klammern) in 1,2,4-Trichlorbenzol: 479.1 (1.00), 516.5 (0.78), 554.5 (0.12).

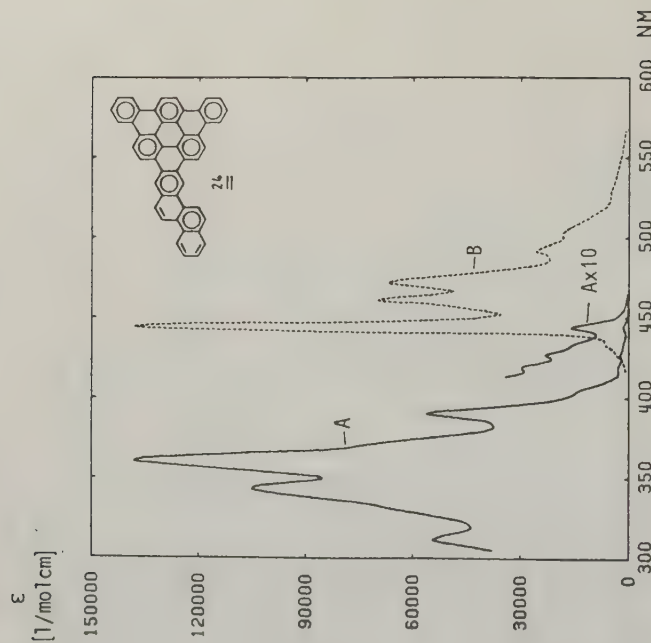


Abb. 23: Dibenzo[a,g]chryseno[2,3-m]coronen 24: Absorptionsmaxima (nm) und $\log \epsilon$ -Werte (in Klammern) in 1,2,4-Trichlorbenzol: 444 (3.20), 434 (s, 3.18), 427 (3.36), 418.5 (3.47), 405 (4.14), 390.5 (4.75), 361 (5.14), 343 (5.02), 312 (4.73); (B) Fluoreszenz-Emission (nm; $\lambda_{\text{Ex}} = 389.5$ nm) und relative Intensitäten (in Klammern) in 1,2,4-Trichlorbenzol: 426.6 (0.03), 433.5 (0.05), 444.9 (1.00), 462.5 (0.50), 472.5 (0.48), 492.6 (0.19), 503 (0.13).

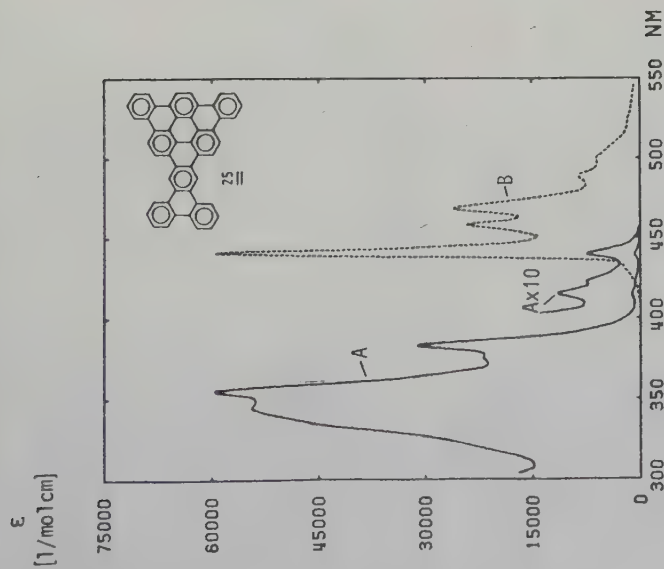


Abb. 24: Dibenzo[a,g]triphenyleno[2,3-m]coronen **25**: (A) Absorptionsmaxima (nm) und log ϵ -Werte (in Klammern) in 1,2,4-Trichlorbenzol: 440 (3.22), 423 (s, 3.36), 415 (3.50), 383.5 (4.58), 376 (4.46), 356 (4.77), 345 (4.73); (B) Fluoreszenz-Emission (nm; $\lambda_{\text{Ex}} = 383$ nm) und relative Intensitäten (in Klammern) in 1,2,4-Trichlorbenzol: 424.1 (0.02), 431.0 (0.04; heiße Banden), 441.2 (1.00), 458.5 (0.41), 468.4 (0.43), 488.8 (0.14), 500 (0.10).

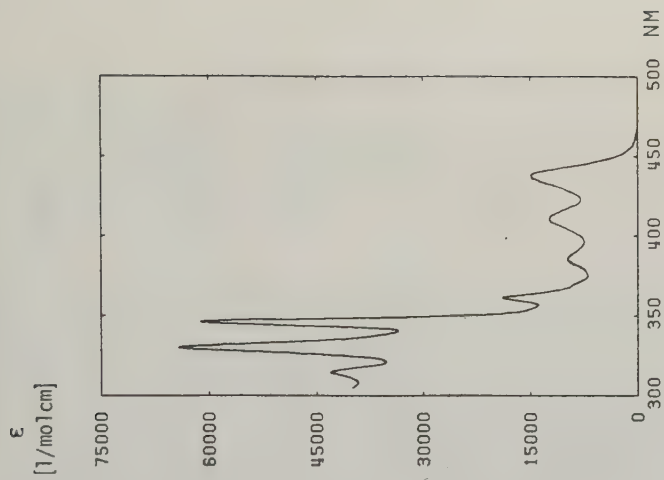
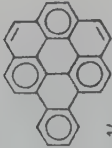
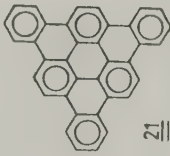
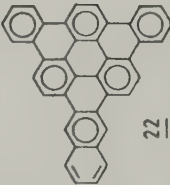
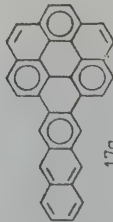
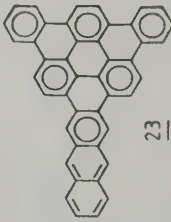


Abb. 25: Absorptionsmaxima (nm) und log ϵ -Werte (in Klammern) in 1,2,4-Trichlorbenzol des Gemisches Tribenzo[a,g,m]coronen **21**, Dibenzo[b,n]naphtho[1,2,3,4-ghi]perylene **52** und 5H-Dibenzo[b,n]cyclo-penta[qq']naphtho[1,2,3,4-ghi]perylene **79**: 438 (4.17), 410.5 (4.09), 385.5 (3.99), 370 (s, 3.94), 361.5 (4.27), 346 (4.78), 330 (4.81), 309.5 (4.63).

Tab. 15: UV-Bandenlagen (in nm), IP_1 , ΔIP und $\overline{IP}$ (in eV) einiger [a]-anellierter Coronene und [m]-anellierter Dibenzol[a,g]coronene (Werte in Klammern sind berechnet); Energieverhältnis β -Bande/ α -Bande (E_β/E_α). Die Werte für 14, 16 und 17a wurden Lit. 58 entnommen.

Kohlenwasserstoff	Solvens	Bande	E_β/E_α	IP_1 , ΔIP , $\overline{IP}$	Kohlenwasserstoff	Solvens	Bande	E_β/E_α	IP_1 , ΔIP , $\overline{IP}$
 <u>14</u>	Benzol	α 432 p 376 β 343	1.26	$IP_1 = 7.08$ $\Delta IP = 0.17$ $\overline{IP} = 7.22$	 <u>21</u>	TCB ^a	α 430 p 369 β 349	1.25	$IP_1 = 7.04$ $\Delta IP = 0.00$ $\overline{IP} = 7.04$
 <u>16</u>	Benzol	α 444 p 423 β 358	1.24	$IP_1 = 6.88$ $\Delta IP = 0.49$ $\overline{IP} = 7.13$	 <u>22</u>	TCB ^a	α 440 p 401 β 348	1.26	$IP_1 = 6.91$ $\Delta IP = 0.19$ $\overline{IP} = 7.00$
 <u>17a</u>	TCB ^a	p 495 β 370			 <u>23</u>	TCB ^a	p 475 α 464 β 378	1.22	$IP_1 = (6.91)$ $\Delta IP = (0.53)$ $\overline{IP} = (6.98)$

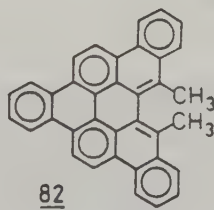
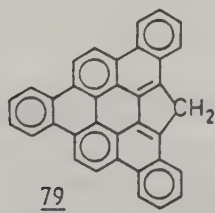
^a 1,2,4-Trichlorbenzol

ist intensiv, die Fluoreszenz-Quantenausbeute sollte hoch sein.

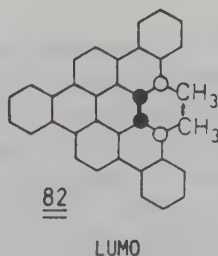
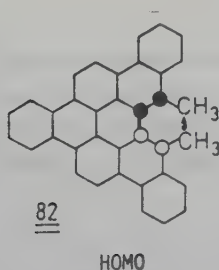
Die Fluoreszenz-Emissionsbanden wurden wie im Fall der Perylene mit ihrem Fluoreszenz-Anregungsspektrum auf ihre Zugehörigkeit zum entsprechenden Coronen überprüft.

7.3.6. Das UV-Spektrum des Kohlenwasserstoff-Gemisches 79, 82 und 21

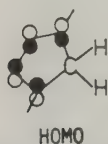
Das UV-Spektrum des Produktgemisches 79, 82 und 21 besteht aus zwei Komponenten: dem Spektrum des Tribenzo [a,g,m] coronens 21, dessen intensivste p- und β -Banden-Komponenten bei 361 und 330 nm zu erkennen sind, sowie dem Spektrum eines Perylens oder Perylengemisches, dessen p-Bande 5 nm bathochrom gegenüber der des Perylens 52 verschoben ist (Abb. 25). Von der Darstellung ausgehend könnten die Perylene 79 und 82 Komponenten des Gemisches sein.



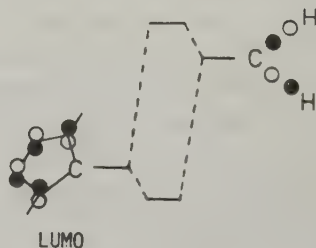
Für die Dimethylverbindung 82 würde man jedoch einen hypsochromen Shift der p-Bande gegenüber 52 erwarten¹⁷⁹, da das HOMO von 82 durch Verdrillung und Dehnung der fett eingezeichneten Bindung wegen der Verminderung der antibindenden Wechselwirkung stabilisiert, das LUMO dagegen destabilisiert würde.



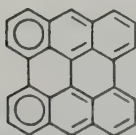
Für 79 mit seiner überbrückenden Methylengruppe erwartet man dagegen den üblichen bathochromen Shift von Methyl- und Methylengruppen¹⁸⁰. Bei der für das UV-Spektrum maßgeblichen hyperkonjugativen Wechselwirkung bleibt das HOMO aus Symmetriegründen unverändert, das LUMO wird durch Wechselwirkung mit den σ^* -Orbitalen abgesenkt.



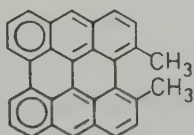
keine Wechselwirkung zwischen
 π - und σ -CH-Bindung



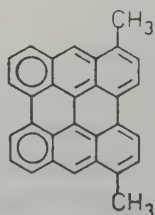
Ein sehr ähnliches Beispiel ist aus der Lit.¹⁸¹ bekannt:



$\lambda_{\max}$ p-Bande: 660 nm



$\lambda_{\max}$ p-Bande: 627 nm



$\lambda_{\max}$ p-Bande: 669 nm

Die bathochrome Verschiebung der p-Bande weist also auf das Vorliegen von 79 im Gemisch mit 52 hin (die Masse von letzterem wird neben der von 79 im Massenspektrum gesehen). Die Lage der p-Bande des Gemisches resultiert aus der Überlagerung der p-Banden von 52 und 79, die p-Bande von reinem 79 sollte noch längerwellig liegen.

7.4. Die Phosphoreszenz-Spektren

7.4.1. Ergebnisse der Messungen

In Abb. 26-30 sind die Phosphoreszenz-Emissionsspektren der Coronene 21, 22, 24 und 25 in 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) bzw. Dioxan bei -196°C abgebildet; in Tab. 16 sind die Bandenlagen der 0-0 Übergänge der Triplett-Emissionen, die Energien des ersten Triplett-Zustandes (E_T) und die Triplett-Halbwertszeiten ($\tau_{1/2}$) aufgeführt. Außerdem werden die Energiedifferenzen zwischen p-Banden und Triplett-Emissionen angegeben. Um die Halbwertszeiten in TCB-Lösung mit denen anderer Kohlenwasserstoffe zu vergleichen, die in Dioxan, Ethanol und ähnlichen gemessen wurden, müssen sie wegen des Schweratomeffekts, der die Halbwertszeit der Phosphoreszenz herabsetzt, ungefähr mit dem Faktor 2 multipliziert werden, wie das Beispiel 21 zeigt.

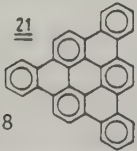
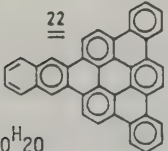
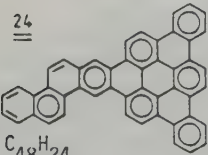
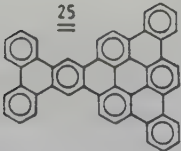
7.4.2. Zur Vibrationsfeinstruktur, den Bandenlagen und Halbwertszeiten

a) Literatur-Modelle: Schmidt hat an Hand von umfangreichen Daten die schon früher bekannte Tatsache¹⁸² bestätigt, daß die Differenz der p-Ban-

Tab. 17: Durchschnittliche Energiedifferenz zwischen p-Bande und dem 0-0-Übergang der Phosphoreszenz-Emission ($E_p - E_T$) in Abhängigkeit von der Zentrenzahl der Kohlenwasserstoffe. Die Daten wurden Lit. 58 entnommen.

Anzahl der C-Atome	Zahl der Verbindungen	$\bar{\Delta} (E_p - E_T)$
C ₆	1	2.30 eV
C ₁₀	1	1.74
C ₁₈	1	1.47
C ₃₀	3	1.22
C ₃₂	7	1.14
C ₃₄	2	1.16
C ₃₆	5	1.06
C ₃₈	1	0.98
C ₄₂	3	0.95
C ₄₈	1	1.00

Tab. 16: 0-0 Übergänge der Triplett-Emissionsbanden λ_T bei -196°C in 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) bzw. Dioxan, deren Energien E_T und die Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ der Coronene 21, 22, 24 und 25. Weiter aufgeführt sind die Energiedifferenzen zwischen den p-Banden und den Triplettenergien $E_p - E_T$.

Kohlenwasserstoff Summenformel	λ_T (nm)	E_T (eV)	$E_p - E_T$ (eV)	$\tau_{1/2}$ (sec)	Solvens
<u>21</u>  $\text{C}_{36}\text{H}_{18}$	513.5	2.41	0.95	10.66	Dioxan
	519.8	2.39	0.97	5.15	TCB ^a
<u>22</u>  $\text{C}_{40}\text{H}_{20}$	599.5	2.07	1.02	0.49	TCB ^a
<u>24</u>  $\text{C}_{48}\text{H}_{24}$	583.1	2.13	0.94	0.83	TCB ^a
<u>25</u>  $\text{C}_{48}\text{H}_{24}$	539.4	2.30	0.94	3.45	TCB ^a

^a 1,2,4-Trichlorbenzol

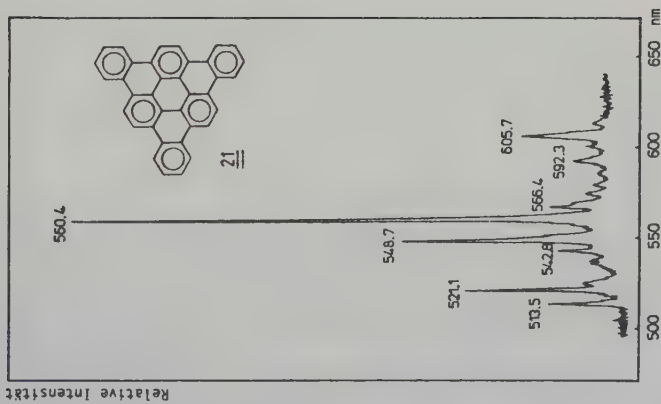


Abb. 26.: Tribenzo[a,g,m]coronene 21: Phosphoreszenz-Emission (nm; λ_{Ex} = 325 nm) und relative Intensitäten (in Klammern) bei -196°C in Dioxan: 513.5 (0.13), 521.1 (0.28), 536.8 (0.06), 542.8 (0.12), 548.7 (0.40), 560.4 (1.00), 566.4 (0.13), 592.3 (0.09), 605.7 (0.19), 612.2 (0.05).

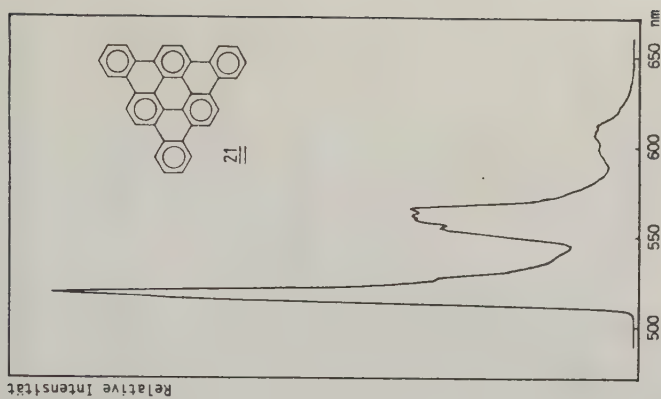


Abb. 27.: Tribenzo[a,g,m]coronene 21: Phosphoreszenz-Emission (nm; λ_{Ex} = 329 nm) und relative Intensitäten (in Klammern) bei -196°C in 1,2,4-Trichlorbenzol: 519.4 (1.00), 527.6 (s, 0.32), 555.5 (0.36), 560.4 (0.36), 562.8 (0.36), 599.8 (0.06), 608.7 (0.06), 613.4 (0.06).

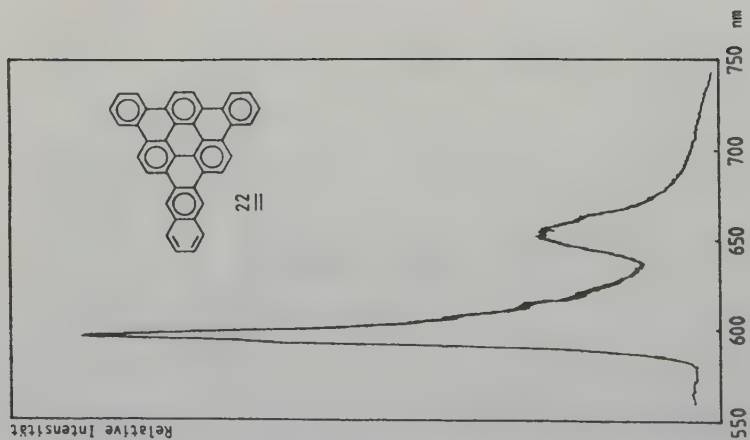


Abb. 28: Dibenzo[a,g]naphtho[2,3-m]coronen **22**: Phosphoreszenz-Emission (nm); $\lambda_{\text{Ex}} = 384$ nm) und relative Intensitäten (in Klammern) bei -196°C in 1,2,4-Trichlorbenzol: 599.5 (1.00), 608.8 (s, 0.43), 616.2 (s, 0.31), 653.6 (0.28).

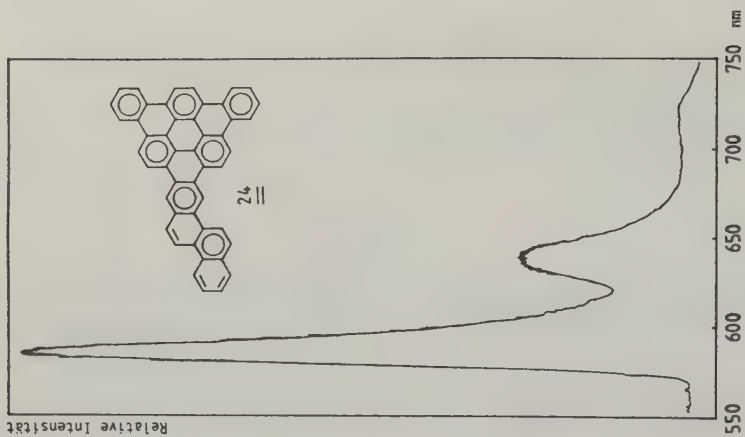


Abb. 29: Dibenzo[a,g]chryseno 2,3-m coronen **24**: Phosphoreszenz-Emission (nm); $\lambda_{\text{Ex}} = 361$ nm) und relative Intensitäten (in Klammern) bei -196°C in 1,2,4-Trichlorbenzol: 583.2 (1.00), 635.6 (0.25), 715 (0.02).

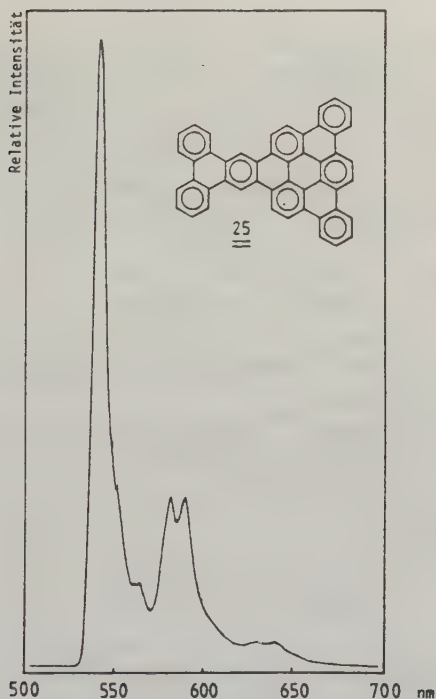


Abb. 30: Dibenzo[a,g]triphenyleno[2,3-m]coronon 25: Phosphoreszenz-Emission (nm; λ_{Ex} = 383.5 nm) und relative Intensitäten (in Klammern) bei -196°C in 1,2,4-Trichlorbenzol: 539.4 (1.00), 551.0 (s, 0.29), 562.8 (0.14), 581.0 (0.27), 588.1 (0.27), 630.1 (0.05), 639.1 (0.04).

den-Energie (E_p) und der Triplett-Energie (E_T) in erster Näherung nur eine Funktion der Molekülgröße ist⁵⁸; er konnte dies auch theoretisch begründen. In Tab. 17 sind Durchschnittswerte von $E_p - E_T$ einiger Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von ihrer Zentrenzahl aufgeführt. Die Werte wurden Lit. 58 entnommen.

Für die Voraussage der Triplett-Halbwertszeiten sind in der Lit. drei unabhängige Modelle zu finden:

1. Das Modell von Siebrand¹⁸³. Er nimmt an, daß die Geschwindigkeitskonstante der Phosphoreszenz-Emission nur von der Spin-Bahn-Kopplung abhängt und bei allen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen ungefähr gleich groß ist; die theoretisch berechenbare Geschwindigkeitskonstante der strahlungslosen Desaktivierung und damit die Größe der Phosphoreszenz-Lebensdauer hängen nur von E_T und der Struktur der Aromaten ab. Es gilt:

$$\log \tau \sim (E_T - E_0)/\eta$$

wobei $E_0 = 4000 \text{ cm}^{-1}$ und $\eta = \text{Zahl der H-Atome} / (\text{Zahl der H-Atome} + \text{Zahl der C-Atome})$ ist.

2. Das Modell von Schmidt⁵⁸. Nach seinen Beobachtungen ist die wichtigste Voraussetzung für eine hohe Lebensdauer von T_1 , daß die α -Bande im UV-Spektrum weit vor der p-Bande liegt. Je größer die Energiedifferenz zwischen diesen Banden ($E_p - E_\alpha$) ist, umso größer ist die Phosphoreszenz-Halbwertszeit. $E_p - E_\alpha$ ist aber mit ΔIP bzw. IP_1 und IP_2 korreliert (s. Kap. 7.1.2.); es gilt die quantitative Beziehung:

$$\log \tau_{1/2} = -1.520 + 0.295(5.649IP_1 - 4.649IP_2) \quad (8)$$

3. Das Modell von Clar⁶². Er sagt voraus, daß vollbenzoide Aromaten sowie Aromaten mit "Superaromatizität"⁴⁵ (z.B. Coronen) eine besonders lange Phosphoreszenz-Halbwertszeit besitzen. Sie sinkt mit abnehmendem Verhältnis von Sextett- zu Ringzahl.

Schmidt hat festgestellt, daß keines der drei Modelle eine voll befriedigende Korrelation mit den bekannten Daten ergibt⁵⁸.

b) Diskussion der Phosphoreszenz-Spektren der synthetisierten Coronene:

Das sehr gut aufgelöste Phosphoreszenz-Spektrum des Tribenzo[a,g,m]coronens 21 in Dioxan (s. Abb. 26) weist eine Besonderheit auf, die auch bei den Phosphoreszenz-Spektren des Coronens 7¹⁸⁷ und des Perihexabenzocoronens 10^{186b} zu finden ist: die O-O Komponente bei 513.5 nm hat wie die von 7 und 10 geringe Intensität, die intensivste Bande liegt bei $0-1629 \text{ cm}^{-1}$ (bei 7 ist es die $0-1633\text{-cm}^{-1}$ -Bande, bei 10 die $0-1600\text{-cm}^{-1}$ -Bande). Die Phosphoreszenz-Spektren von 7 und 10 sind sich insgesamt bezüglich Vibrationsfeinstruktur und Bandenintensität sehr ähnlich.

Die Ursache des unüblichen Intensitätsmusters ist die allen drei Kohlenwasserstoffen gemeinsame höherzählige Symmetrieachse. T_1 von $\underline{21}$ hat mit aller Wahrscheinlichkeit die gleiche ${}^3B_{1u}$ -Symmetrie wie T_1 von $\underline{7}$ und $\underline{10}$. Damit ist wie bei letzteren der 0-0 Übergang nach S_0 nicht nur Spin- sondern auch Symmetrie-verboden. Durch Schwingungsanregung wird bei $\underline{7}$ und $\underline{10}$ vibronisches Ankoppeln an einen höheren Triplettzustand mit Symmetrie-erlaubtem Übergang nach S_0 möglich, welches die intensiven Banden bei 0 - ca. 1600 cm^{-1} erklärt¹⁸⁶. Dies dürfte mit großer Sicherheit auch für $\underline{21}$ zutreffen, eine endgültige Klärung hätte durch ODMR-Experimente und PPP-Rechnungen zu erfolgen; das gilt auch für den Nachweis eines Pseudo-Jahn-Teller-Effekts in T_1 , der bei $\underline{7}$ und $\underline{10}$ eine Rolle spielt^{186b}.

Beim Übergang zum polaren Lösungsmittel 1,2,4-Trichlorbenzol wird die 0-0-Komponente der Phosphoreszenz von $\underline{21}$ zur intensivsten (s. Abb. 27). Dieses Phänomen ist vom Phosphoreszenz-Spektrum des Coronens $\underline{7}$ bekannt^{188a,b}. Durch Wechselwirkung zwischen dem inhomogenen elektrischen Feld des Solvens und dem induzierten Dipol des Kohlenwasserstoffs kommt es zur Symmetrierniedrigung desselben und damit zur Aufhebung des Symmetrie-bedingten Übergangsverbots^{188b}; der Schweratomeffekt wirkt in die gleiche Richtung^{188c}. An die Stelle der komplizierten Vibrationsfeinstruktur des Spektrums in Dioxan treten drei breite Bandenzüge mit $\Delta\tilde{\nu} \approx 1400\text{ cm}^{-1}$.

Die Phosphoreszenz-Spektren der Coronene $\underline{22}$, $\underline{24}$ und $\underline{25}$ in TCB gleichen dem von $\underline{21}$ in TCB. Die 0-0-Komponente ist jeweils die intensivste, die Feinstrukturstaffelung ist hauptsächlich die von den p-Banden her gewohnten ca. 1400 cm^{-1} .

Die Lage von T_1 dieser Coronen-Reihe wurde vorhergesagt mit der Korrelation:

$$E_T = E_{p(\text{ber})} - (E_p - E_T)_{\text{extr}}$$

Die Ergebnisse finden sich in Tab. 18. Die Werte für $E_{p(\text{ber})}$ wurden aus den $\lambda_{\text{Hü}}$ -Werten der Tab. 6 berechnet, die Werte für $(E_p - E_T)_{\text{extr}}$ wurden aus Tab. 17 extrapoliert.

Tab. 18: Berechnete Triplet-Energien $E_{T(ber)}$ und Bandenlagen $\lambda_{T(ber)}$ (s. Text) sowie experimentelle Bandenlagen λ_T der Coronene 21, 22, 24 und 25. Berechnete Energien der p-Zustände E_p aus $\lambda_{H\ddot{U}}$ der Tab. 6 und extrapolierte Werte für die Differenz zwischen p-Zustand und unterstem Triplet-Niveau $(E_p - E_T)_{extr}$ aus Tab. 17.

Kohlenwas- serstoff	$E_{p(ber)}$	$(E_p - E_T)_{extr}$	$E_{T(ber)}$	$\lambda_{T(ber)}$	λ_T
<u>21</u>	3.36 eV	1.06 eV	2.30 eV	539 nm	519.8 nm
<u>22</u>	3.09	0.97	2.12	585	599.5
<u>24</u>	3.06	0.93	2.13	582	583.1
<u>25</u>	3.24	0.93	2.31	536	539.4

Der Schmidt'sche Befund, daß die Differenz $E_p - E_T$ nur eine Funktion der Molekülgröße ist, wird durch die gute Obereinstimmung der jeweiligen Werte bestätigt. Bei 21 zeigt sich die größte Abweichung, die experimentelle Differenz $E_p - E_T$ ist ungewöhnlich klein.

Bei den Triplet-Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ der [a,g,m]-anellierten Coronene fällt der sehr hohe Wert von 21 auf. Nur Benzol und Triphenylen 4 ($\tau_{1/2}$ jeweils 11.1 sec) weisen noch höhere Halbwertszeiten auf. 21 hat damit die drittgrößte Phosphoreszenz-Halbwertszeit aller bisher bekannten organischen Verbindungen. Auch 25 weist eine hohe Halbwertszeit auf, die auf Dioxan extrapoliert 7 sec beträgt; die Halbwertszeiten von 22 und 24 sind dagegen relativ klein.

Theoretisch bieten die Phosphoreszenz-Halbwertszeiten keine Überraschungen. Sie fügen sich mehr oder weniger gut in alle drei aufgeführten Modelle ein. Die von Siebrand geforderte lineare Beziehung zwischen $\log \tau_{1/2}$ und

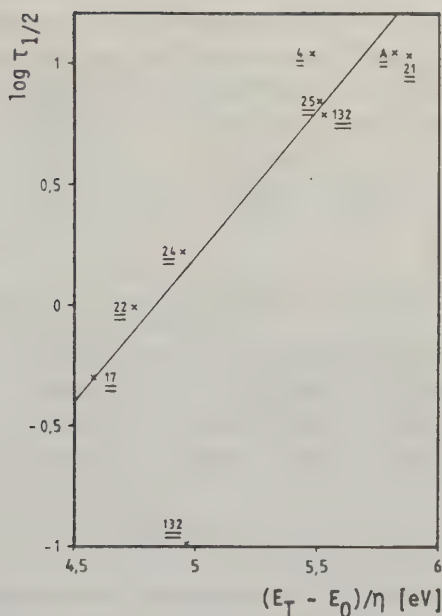


Abb. 31: $\log \tau_{1/2}$ -Werte (in sec) gegen $(E_T - E_0)/\eta$ (s. Text) für Tribenzo[a,d,g]coronen 17, Dibenzo[a,g]naphtho[2,3-m]coronen 22, Dibenzo[a,g]chryseno[2,3-m]coronen 24, Tetrabenz[a,cd,fg,n]anthanthren 131, Dibenzo[a,g]triphenyleno[2,3-m]coronen 25, Tribenzo[a,g,m]coronen 21, Benzol (A), Triphenylen 4 und Tetrabenz[b,hi,k,qr]anthanthren 132. Die Werte für 4, 17, 131, 132 und A wurden Lit. 58 entnommen.

$(E_T - E_0)/\eta$ ist recht gut erfüllt (s. Abb. 31), die lange Halbwertszeit von 21 steht in Einklang mit den noch etwas größeren Werten von Benzol und Triphenylen 4.

Mit der Schmidt'schen Korrelation (8) erhält man die in Tab. 19 unter $\tau_{1/2}(\text{ber})$ aufgeführten berechneten Halbwertszeiten.

Tab. 19: Aus IP_1 und IP_2 mit der Korrelation (8) berechnete Halbwertszeiten $\tau_{1/2}(\text{ber})$ der Coronene 21, 22, 24 und 25. Experimentelle Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ in 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) und Dioxan (Werte in Klammern sind extrapoliert).

Kohlenwas- serstoff	IP_1	IP_2	$\tau_{1/2}(\text{ber})$	$\tau_{1/2}$ in TCB	$\tau_{1/2}$ in Dioxan
<u>21</u>	7.04 eV	7.04 eV	3.6 sec	5.15 sec	10.66 sec
<u>22</u>	6.91	7.10	1.8	0.49	(0.98)
<u>24</u>	6.86	7.07	1.6	0.83	(1.66)
<u>25</u>	6.93	6.93	3.3	3.45	(6.90)

Da die Korrelation (8) für Halbwertszeiten in Lösungsmittel ohne Schweratom-effekt erstellt worden ist, müssen die $\tau_{1/2}$ Werte in Dioxan zum Vergleich herangezogen werden. Die Abweichung beträgt außer bei 24 rund einen Faktor 2, die Übereinstimmung ist also nur mäßig.

Clar sagt mit seinem Modell für die vollbenzoiden 21 und 25 lange Halbwertszeiten voraus, was bestätigt wird. Über 22 und 24 wird lediglich ausgesagt, daß ihre Halbwertszeiten kleiner sein sollten als die von 21 bzw. 25.

7.5. Die Triplett-Triplett-Absorptionsspektren der Coronene 21-24

7.5.1. Zur Meßtechnik

Durch Punkt-für-Punkt-Messung im Abstand von 5 nm wurden für die Coronene 21 bis 24 die Triplett-Triplett-(T-T)-Absorptionskurven im sichtbaren Spektralbereich bei Raumtemperatur erstellt. Als Lösungsmittel diente entgast 1,2,4-Trichlorbenzol. Man stellte die Transmission der Lösung für den Meß-

strahl bei einer gegebenen Wellenlänge mit dem Spalt des Monochromators auf 100%. Nach Auslösung einer intensiven Xenon-Blitzentladung senkrecht zum Meßstrahl sinkt kurzzeitig die Transmission im Bereich der T-T-Absorptionsbanden. Diese Transmissionsabnahme wird auf einen Oszillographen gegeben und das Oszillogramm mit einer Polaroidkamera photographiert. Mit dieser Einstrahl-Meßmethode kann das T-T-Absorptionsspektrum nur bis zum Bereich der Singulett-Absorption gemessen werden, da sonst Bandenüberlagerung auftritt. ϵ -Werte für die T-T-Maxima lassen sich mit dieser Meßanordnung nicht ermitteln.

7.5.2. Die Absorptionsspektren

In den Abb. 32-35 sind die Ergebnisse der Messungen als Absorption (normiert auf 100%) gegen Wellenlänge aufgetragen. Die T-T-Banden sind außer bei 23 breit und konturlos und überstreichen den gesamten sichtbaren Spektralbereich; die Maxima lassen sich nur ungefähr angeben. Soweit erkennbar, scheint sich das intensivste Maximum mit zunehmender Molekülgröße bathochrom zu verschieben. Die scheinbare Feinstruktur des Spektrums von 23 zwischen 400 und 500 nm ist mit Vorsicht zu betrachten; hier kann es zu Überlagerungen mit dem Singulett-Spektrum kommen.

Ob die Breite der Banden bei den vorliegenden T-T-Spektren ein Größenfaktor oder eine Folge der Meßmethode ist, konnte nicht entschieden werden. Die literaturbekannten T-T-Spektren kleinerer Aromaten bis zur Größe des Benzo[a]coronens 14 zeigen eine ausgeprägte Feinstruktur, die allerdings mit zunehmender Molekülgröße abnimmt¹⁸⁴. Die längstwelligsten T-T-Übergänge der Coronene 21-24 sollten wie bei anderen polykondensierten Systemen im IR-Bereich liegen¹⁸⁴; sie konnten mit dem vorhandenen Detektor nicht erfaßt werden.

Die Zuordnung der T-T-Banden unter Zuhilfenahme von Rechnungen ist selbst beim kleinen Naphthalin auf einem sehr unbefriedigenden Stand¹⁸⁴. Deshalb wurden für die vorliegenden diffusen Spektren keine Versuche in dieser Richtung unternommen.

Die Halbwertszeiten von T_1 der Coronene 21-24, die über die Abklingraten der T-T-Absorption bestimmt wurden, sind im fluiden Medium bei Raumtemperatur erwartungsgemäß sehr klein (21: 0.053 msec, 22: 0.22 msec, 23: 0.62 msec, 24: 0.17 msec). Auffällig ist jedoch die umgekehrte Reihenfolge im

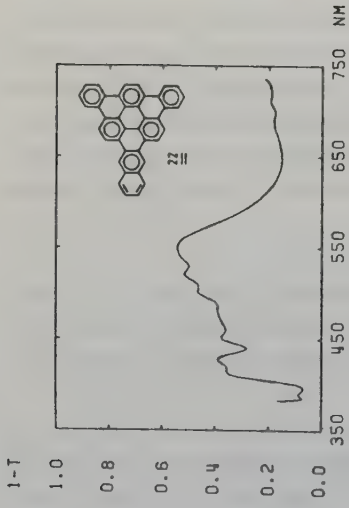


Abb. 33: T-T-Absorptionsspektrum des Dibenzo[a,g]naphtho[2,3-m]coronens **22** in entgasstem 1,2,4-Trichlorbenzol bei 20°C ($c = 8.45 \cdot 10^{-6}$ Mol/l). Abszisse: λ (nm), Ordinate: 1 - Transmission (1 - T).

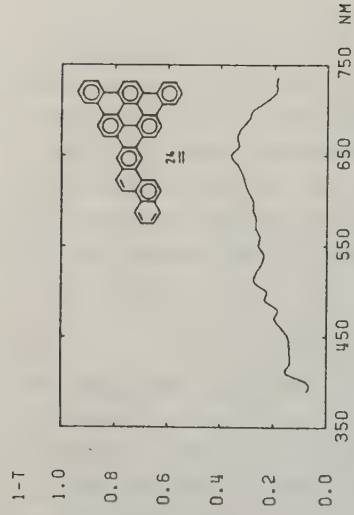


Abb. 35: T-T-Absorptionsspektrum des Dibenzo[a,g]chryseno[2,3-m]coronens **24** in entgasstem 1,2,4-Trichlorbenzol bei 20°C ($c = 6.10 \cdot 10^{-6}$ Mol/l). Abszisse: λ (nm), Ordinate: 1 - Transmission (1 - T).

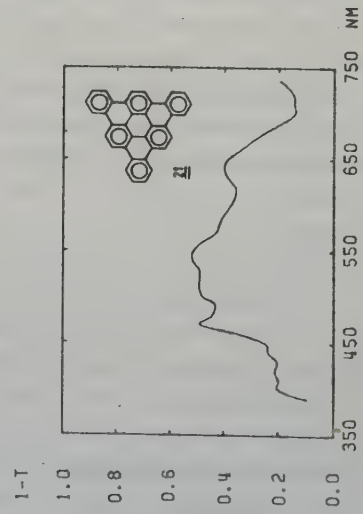


Abb. 32: T-T-Absorptionsspektrum des Tribenzo[a,g,m]coronens **21** in entgasstem 1,2,4-Trichlorbenzol bei 20°C ($c = 1.15 \cdot 10^{-5}$ Mol/l). Abszisse: λ (nm), Ordinate: 1 - Transmission (1 - T).

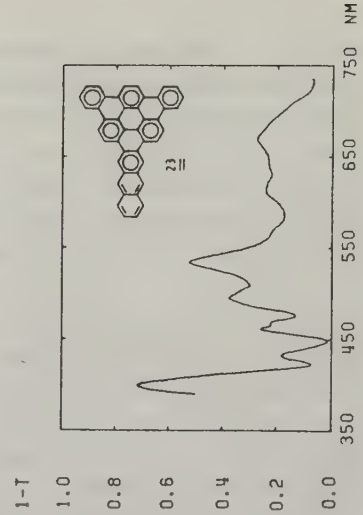


Abb. 34: T-T-Absorptionsspektrum des Anthra[2,3-m]dibenzo[a,g]coronens **23** in entgasstem 1,2,4-Trichlorbenzol bei 20°C ($c = 1.08 \cdot 10^{-5}$ Mol/l). Abszisse: λ (nm), Ordinate: 1 - Transmission (1 - T).

Damit die Photochromie mit einem für das Auge erkennbaren Farbumschlag begleitet ist, müssen mehrere Voraussetzungen erfüllt sein^{58,63b,138}:

- i) Einer der Triplett-Triplett-Übergänge ($T_1 \rightarrow T_x$, $x = 2,3,4$) muß im sichtbaren Spektralbereich liegen, was bei kondensierten Aromaten in der Regel der Fall ist.
- ii) Die ϵ -Werte der T-T-Übergänge im sichtbaren Bereich müssen hinreichend groß sein.
- iii) T_1 muß hinreichend populiert sein, d.h. die ISC-Rate muß groß sein; Voraussetzung dafür ist, daß der S_1 -Zustand keine ausgeprägte strahlungslose oder Fluoreszenz-Desaktivierung nach S_0 aufweist. Bei farblosen Molekülen kann eine Populierung von T_1 nur mit UV-Licht erreicht werden.
- iv) Die Lebensdauer von T_1 muß hinreichend groß sein, damit weitere Strahlungsabsorption auch in weniger intensivem Licht stattfinden kann.
- v) Eine nennenswerte thermische Rückführung von T_1 über S_1 nach S_0 muß ausgeschlossen sein.
- vi) Die Verbindungen müssen moleküldispers in einer starren Matrix möglichst unter Sauerstoffausschluß eingebettet sein, damit vorzeitige Desaktivierung von T_1 verhindert wird.

b) Neue Resultate: Durch die Daten der vorliegenden Coronene wurde die Bedeutung eines weiteren Punktes klar:

- vii) Soll der gesamte Vorgang im sichtbaren Spektralbereich ablaufen, muß auch T_1 durch ISC aus S_1 im sichtbaren Bereich populiert werden, d.h. ein $S_0 \rightarrow S_x$ -Übergang muß im sichtbaren Bereich liegen. $S_0 \rightarrow S_x$ muß eine hohe Intensität aufweisen, damit T_1 genügend populiert wird, also mindestens vom p-Typ, nicht aber vom α -Typ sein.

Bei den Coronen 21, 22, 24 und 25 sind die Kriterien i), ii) (dieses nur geschätzt), iv) und v) erfüllt. Um dem Kriterium vi) Rechnung zu tragen, wurden die Verbindungen 21, 22 und 25 in eine Epoxid-Matrix eingebettet.

21 zeigte keine Photochromie im Sonnenlicht. Die Ursache ist, daß Voraussetzung vii) und damit iii) nicht erfüllt ist. Das intensivste Maximum der p-Bande liegt bei 361 nm, also viel zu weit im UV-Bereich, um durch Sonnenlicht nennenswert erfaßt zu werden. Die längerwelligen Banden sind zu wenig intensiv, um eine genügende Population von T_1 zu veranlassen. 22 und 25 sind im Sonnenlicht schwach photochrom; sie zeigen einen Farbumschlag von Gelb nach Hellrot. Die intensivsten Maxima der p-Banden liegen mit jeweils 384 nm wesentlich längerwellig als bei 21. Das photochrome Verhalten von 24 wurde noch nicht getestet, es sollte aber mit einem p-Banden-Maximum von 390 nm etwas stärker photochrom sein als 22 und 25.

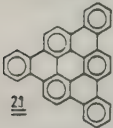
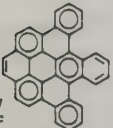
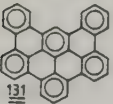
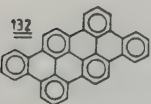
Eine Voraussage bezüglich der Photochromie im sichtbaren Licht ist also nicht ohne weiteres möglich, da mit der Korrelation (2) zwar der 0-0 Übergang der p-Bande, nicht aber deren intensivste Komponente vorausgesagt werden kann.

7.6. Vergleich von Tribenzo [a,g,m] coronen mit einigen isomeren Kohlenwasserstoffen

In Tab. 20 sind die wichtigsten PE-, UV- und Phosphoreszenz-Daten von Tribenzo [a,g,m] coronen und dreier isomerer polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe zusammengefaßt.

Die drei vollbenzoiden Kohlenwasserstoffe 21, 131 und 132 weisen, wie es Regel e) in Kap. 7.2.1. fordert, alle eine höheres IP_1 auf als 17, das ein Sextett weniger besitzt. ΔIP ist abhängig von der Molekültopologie. Die D_{3h} -Symmetrie von 21 bewirkt, daß $\Delta IP = 0$ ist. 17 und 131 weisen C_{2v} -Symmetrie auf und weichen in der Form relativ wenig von 21 ab; ihr ΔIP ist klein, das von 17 sogar kleiner als das von 131 entgegen Regel e) in Kap. 7.2.1. 132 besitzt nur C_{2h} -Symmetrie und ist länglicher als 17 und 131; ΔIP ist groß, insbesondere größer als das von 17, wieder entgegen Regel e). Diese Abhängigkeit des ΔIP s von der Molekülgeometrie wird mit dem Perimetermodell (Kap. 7.1.1.) verständlich: bei großer Längs- zu kleiner Querausdehnung werden die obersten beiden Perimeterorbitale durch Einführen der Querbindungen sehr verschieden gestört. Das gilt auch für vollbenzoide Aromaten, womit Regel e) in Kap. 7.2.1. nur beschränkte Gültigkeit hat. Die $\bar{IP}$ s der vier Isomeren schwanken innerhalb von 0.25 eV, somit ist Regel d) in Kap. 7.2.1. leidlich erfüllt.

Tab. 20: Zahl der Kekulé-Strukturen (SC), IP_1 , IP_2 , ΔIP , $\overline{IP}$, die UV-Banden und Phosphoreszenz-Emissionen λ_{Ph} , die Triplet-Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ und die Differenz zwischen p-Bande und Phosphoreszenz-Emission ($E_p - E_T$) der $C_{36}H_{18}$ -Kohlenwasserstoffe 21, 17, 131 und 132.

Kohlenwasserstoff	SC	IP_1 IP_2	ΔIP $\overline{IP}$	UV-Banden	λ_{Ph}	$\tau_{1/2}$	$(E_p - E_T)$
 <u>21</u>	104	7.04 eV 7.04	0.00 eV 7.04	α 430 nm p 369 β 343.5	513.5 nm Dioxan	10.66 sec	0.95 eV
 <u>17</u>	94	6.88 7.02	0.14 6.95	α 464 p 407 β 354	613 MCP/ MCH ^a	0.5	1.07
 <u>131</u>	100	7.09 7.27	0.18 7.18	α 430 p 375 β 334	538 Epoxid	6.1	1.08
 <u>132</u>	101	6.90 7.50	0.60 7.20	p 404 β 324	580.5 Epoxid	sehr klein	0.99

^a Methylcyclopentan/Methylcyclohexan 1:1

In den UV-Daten spiegeln sich natürlich die PE-Daten wieder. Die Lage der β -Banden und damit die Lage der α -Banden ($E_\beta/E_\alpha \approx \text{const.}$) wandern mit $\overline{IP}$; das nicht vollbenzoide 17 absorbiert am längstwelligen. Bei 132 ist vor der p-Bande keine α -Bande im UV-Spektrum zu erkennen, obwohl man sie bei ca. 420 nm erwarten würde.

Die Energien der Phosphoreszenz-Emissionen sind gegenüber den Energien der p-Banden um ca. 1 eV verschoben. Bei 21 ist die Verschiebung am klein-

sten, so daß es, obwohl die p-Bandenlage fast identisch ist mit der von 131, wesentlich kürzerwellig als dieses phosphoresziert, am kurzwelligsten von allen vier Isomeren. Interessant ist der Vergleich der Phosphoreszenz-Halbwertszeiten, da in dieser Reihe alle drei der in Kap. 7.4.2.a. aufgezählten Modelle versagen. Aus Siebrands Modell fällt die Halbwertszeit von 132 heraus, (s. Abb. 31) die größer als die von 17 sein müßte, da dieses längerwellig emittiert; auch das Clar'sche Kriterium der Vollbenzoidität versagt bei 132. Hier ist das Schmidt'sche Kriterium für langlebige Phosphoreszenz, nämlich das Auftreten der α -Bande vor der p-Bande, nicht erfüllt. Das Schmidt'sche ΔIP -Kriterium wiederum versagt bei 17 und 131; danach sollten beide vergleichbare $\tau_{1/2}$ -Werte aufweisen. Bei 21 treffen Vollbenzoidität, $\Delta IP = 0$ sowie eine relativ kurzwellige Emission zusammen; die Phosphoreszenz-Halbwertszeit ist sehr groß.

Die Zahl der Kekulé-Strukturen (SC), die nach Herndon ein Maß für die thermodynamische Stabilität ist, ist bei den drei vollbenzoiden Kohlenwasserstoffen größer als bei 17. Tribenzo[a,g,m]coronen 21 sollte das thermodynamisch stabilste dieser vier und vermutlich aller denkbaren Isomeren sein.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Allgemeines

1. Physikalische Geräte

^1H -Kernresonanzspektrometer: Varian A 60, Varian EM 360, Varian XL 100, Bruker WP 80. Die Spektren wurden, soweit nicht anders vermerkt, gegen Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard aufgenommen.

IR-Spektralphotometer: Leitz Modell III, Perkin-Elmer 125.

UV-Spektrometer: Zeiss DMR 10, Perkin-Elmer 555. Die molaren Extinktionen sind in logarithmischen Einheiten angegeben; Absorptionsschultern sind durch (s) gekennzeichnet.

Massenspektrometer: AEI MS 902.

Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Spektrometer: SPF-500 Ratio, American Instrument Company. Die Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Spektren sind qualitativ. Es wurden relative Intensitäten bezüglich der intensivsten Bande angegeben.

PE-Spektrometer: Helectros Developments, Modell 0078.

Triplett-Triplett-Spektrometer: Photoflash-Apparatur im Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe (Abt. Dr. H. Güsten).

Alle Schmelzpunkte wurden im Linström-Kupferblock in offenen Kapillaren bestimmt und sind unkorrigiert. Temperaturen über 420°C wurden mit einem Ni-Cr-Ni-Thermoelement gemessen.

2. Allgemeine Arbeitsweisen

Auf die Beschreibung von Standardapparaturen wurde weitgehend verzichtet. Für die Bestrahlungen wurden eine Quecksilber-Hochdruck-Tauchlampe (Philips, HPK 125 W) und eine Halogen-Wolfram-Lampe (Philips PF 318 E/49, 500 W) verwendet. Es wurde grundsätzlich mit einem Duran-Filter gearbeitet.

Sublimationen und Hochtemperatur-Reaktionen wurden in einseitig zugeschmolzenen Rohren in einem Rohrofen (Heraeus, Type ROK 3/30) durchgeführt, dessen Temp. über einen Regeltransformator gesteuert wurde. Temp.-Messungen erfolgten mit einem Ni-Cr-Ni-Thermoelement.

Als Hochvak.-Pumpe wurde eine Öl-Rotationspumpe (Edwards, Two Stage) benutzt.

3. Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden, soweit angegeben, nach Standardverfahren der Lit.¹⁸⁵ gereinigt.

Benzol und Cyclohexan wurden durch einen fünfmaligen Zyklus von Einfrieren, Abpumpen und Auftauen entgast.

4. Adsorbentien und Reagenzien

Folgende Adsorbentien wurden zur Chromatographie benutzt: Merck Kieselgel 60, Korngröße 0.03-0.2 mm (70-230 mesh ASTM) für die Säulenchromatographie; Aluminiumoxid Woelm, basisch, Aktivitäts-Stufe I; Merck, PSC-Fertigplatten, Kieselgel 60, F₂₅₄, 2 mm Schichtdicke; Merck, Dünnschicht-Folien, Kieselgel 60, F₂₅₄, 0.25 mm Schichtdicke; Merck, Dünnschicht-Folien, Aluminiumoxid 60, F₂₅₄, neutral, Typ E, 0.25 mm Schichtdicke.

Die verwendeten Chemikalien wurden, soweit nicht anders angegeben, vom Handel bezogen (Merck-Schuchardt, Aldrich, Fluka AG, Bayer u.a.).

β -Carbomethoxypropionylchlorid¹²⁸, Bromwasserstoff^{185c} und wasserfreies Bariumhydroxid¹⁶³ wurden nach Lit. hergestellt. Kupferpulver wurde über Nacht im Exsikkator über konz. Ammoniak im Vak. aktiviert.

1,4-Anthrachinon²⁰², 1-Vinylnaphthalin¹¹¹ und 1,1'-Bicyclohexenyl²⁰³ wurden mir freundlicherweise von Dr. W. Schmidt zur Verfügung gestellt.

II. 4-Oxo-4-naphthyl-buttersäuren und 4-Naphthyl-buttersäuren

1.1. Isomerenreine 4-Oxo-4-[1]naphthyl-buttersäure (83)¹¹⁶

1-Naphthyl-magnesiumbromid und Bernsteinsäure-anhydrid wurden gemäß Lit. in einem wasserfreien Lösungsmittelgemisch aus Ether und Benzol zur Reaktion gebracht und wäbrig aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde aus Methanol/Wasser umkristallisiert und ergab mit einer Ausb. von 22% (Ausb. Lit.¹¹⁶: 41%) farblose Nadeln der Ketocarbonsäure 83 vom Schmp. 122-124°C. Nach weiterem Umlösen aus Methanol und Petrolether (40-60°C)/Aceton erhielt man Kristalle vom Schmp. 130-133°C (Schmp. Lit.²⁰⁴: 131-132°C).

IR (KBr): 1724, 1714, 1696 cm^{-1} (C=O).

¹H-NMR (DCCl_3): δ = 2.86 (t, J = 7 Hz; 2 H, $\text{CH}_2\text{-COOH}$), 3.38 (t, J = 7 Hz; 2 H, $\text{CH}_2\text{-CO-Ar}$), 7.35-7.66 (m; 3 H, Aromaten-H), 7.75-8.13 (m; 3 H, Aromaten-H), 8.48-8.71 (m; 1 H, 8'-H).

1.2. Isomerenreiner 4-Oxo-4-[1]naphthyl-buttersäure-methylester (83a)¹¹⁸

In einem 0.6 molaren Ansatz wurde nach Lit.¹¹⁸ [1]Naphthyl-magnesiumbromid mit Cadmiumchlorid zu Bis-[1]naphthyl-cadmium umgesetzt und dieses in wasserfreiem Benzol mit β -Carbomethoxypropionylchlorid¹²⁸ zur Reaktion gebracht. Nach wäbriger Aufarbeitung und Hochvak.-Destillation erhielt man zu 24% den Ester 83a als gelbes Öl (Ausb. Lit.¹¹⁸: 65%).

IR (Film): 1730, 1685 cm^{-1} (C=O).

¹H-NMR (CCl_4): δ = 2.70 (t, J = 7 Hz; 2 H, $\text{CH}_2\text{-COOR}$), 3.15 (t, J = 7 Hz; 2 H, $\text{CH}_2\text{-CO-Ar}$), 3.60 (s; 3 H, O- CH_3), 7.25-7.55 (m; 3 H, Aromaten-H), 7.65-7.91 (m; 3 H, Aromaten-H), 8.59-8.78 (m; 1 H, 8'-H).

1.3. 4-Oxo-4-[2]naphthyl-buttersäure (85)¹²³

Die Darstellung erfolgte aus Naphthalin und Bernsteinsäure-anhydrid in Nitrobenzol gemäß Lit.¹²³. Die anschließende fraktionierende Kristallisation aus Ethanol ergab farblose Kristalle der Ketocarbonsäure 85 vom Schmp.

172-174°C (Schmp. Lit.¹²³: 174°C). Die ¹H-NMR-Daten stimmen nicht ganz mit denen der Lit.¹³⁰ überein; dort lag neben 85 offensichtlich auch etwas 1-Isomeres 83 vor.

IR (KBr): 1703, 1679 cm⁻¹ (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.87 (t, J = 6.5 Hz; 2 H, CH₂-COOH), 3.46 (t, J = 6.5 Hz; 2 H, CH₂-CO-Ar), 7.45-7.68 (m; 2 H, Aromaten-H), 7.80-8.10 (m; 4 H, Aromaten-H), 8.49 (s; 1 H, 1'-H).

1.4. 4-Oxo-4-[2]naphthyl-buttersäure-methylester (85a)¹²⁵

Die Ketocarbonsäure 85 wurde mit wasserfreiem Methanol und wenig konz. Schwefelsäure nach einem Standardverfahren der Lit.¹⁸⁹ umgesetzt. Nach Umkristallisieren aus Petrolether (40-60°C)/Aceton erhielt man den Ester 85a als farblose Nadeln vom Schmp. 73-75°C (Schmp. Lit.¹⁹⁰: 74-75°C).

IR (KBr): 1739, 1684 cm⁻¹ (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.80 (t, J = 7 Hz; 2 H, CH₂-COOR), 3.40 (t, J = 7 Hz; 2 H, CH₂-CO-Ar), 3.70 (s; 3 H, O-CH₃), 7.44-7.70 (m; 2 H, Aromaten-H), 7.74-8.11 (m; 4 H, Aromaten-H), 8.48 (s; 1 H, 1'-H).

2.1. Umsetzung von Naphthalin und β-Carbomethoxypropionylchlorid in 1,2-Dichlorethan

Zu 445 g (3.30 mol) Aluminiumtrichlorid (AlCl₃) in 700 ml 1,2-Dichlorethan wurden unter starkem mechanischen Rühren während 1.5 h 226 g (1.50 mol) β-Carbomethoxypropionylchlorid¹²⁸ getropft. Nach vollständigem Lösen des AlCl₃ kühlte man mit einer Eis/Kochsalzmischung auf 0°C und ließ 192 g (1.50 mol) Naphthalin in 450 ml 1,2-Dichlorethan innerhalb 1.5 h zufließen. Man rührte noch 1 h bei 0°C, entfernte das Kühlbad und ließ während 1 h auf Raumtemp. kommen. Dann goß man die dunkelgrüne Reaktionsmischung auf 1.5 l Eis/2 N HCl und ließ zur Klärung über Nacht stehen. Der Niederschlag (bei der Hydrolyse entstandene Ketocarbonsäure 83) wurde abgesaugt, die organische Phase abgetrennt und die Wasserphase zweimal mit je 350 ml Chloroform ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Phasen wurden am Rotationsverdampfer auf 600 ml eingengt. Nach zweimaliger Extraktion mit je 200 ml 2 N NaOH und Waschen mit dest. Wasser trocknete man über Magnesiumsulfat und entfernte die Lösungsmittel im Vak. Bei der Hochvak.-Destillation des

schwarzen, öligen Rückstandes ging zunächst nicht abreagiertes Naphthalin über. Man wechselte die Brücke und erhielt bei $156-164^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ mbar 157 g (42%) gelbes Öl, das laut $^1\text{H-NMR}$ 83% 4-Oxo-4-[1]naphthyl-buttersäure-methylester 83a neben 17% des 2-Isomeren 85a enthielt.

IR (KBr): $1730, 1685\text{ cm}^{-1}$ (C=O).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.70$ (t, $J = 7\text{ Hz}$; 2 H, $\text{CH}_2\text{-COOR}$), 3.15 (t, $J = 7\text{ Hz}$; 2 H, $\text{CH}_2\text{-CO-Ar}$), 3.60 (s; 3 H, O-CH_3), $7.07-7.97$ (m; 7 H, Aromaten-H), 8.48 (s; 0.17 H, 1'-H des 2-Isomeren), $8.59-8.78$ (m; 0.83 H, 8'-H des 1-Isomeren).

Die NaOH-Extrakte wurden angesäuert und lieferten zusammen mit der zuerst abgetrennten Säure 114 g (35%) grau-weiße 4-Oxo-4-[1]naphthyl-buttersäure 83, die laut $^1\text{H-NMR}$ nur wenig des 2-Isomeren 85 enthielt. Nach Umlösen aus Methanol schmolz die Säure bei $121-125^{\circ}\text{C}$. Die Gesamtausbeute der Reaktion betrug 77%. Eine weitere Reinigung der Produkte für präparative Zwecke erfolgte nicht.

2.2. Umsetzung von Naphthalin und Bernsteinsäure-anhydrid in 1,2-Dichlorethan

Zu 76.0 g (0.540 mol) AlCl_3 in 200 ml 1,2-Dichlorethan wurden bei Raumtemp. unter magnetischem Rühren portionsweise 25.0 g (0.250 mol) Bernsteinsäure-anhydrid gegeben. Man rührte unter leichtem Erwärmen so lange, bis alles AlCl_3 zum grau-grünen, fein suspendierten Komplex abreagiert hatte. Dann tropfte man unter Eiskühlung innerhalb 1.5 h 32.0 g (0.250 mol) Naphthalin in 150 ml 1,2-Dichlorethan zu und ließ 19 h bei Raumtemp. rühren. Zur Hydrolyse goß man die Reaktionsmischung vorsichtig auf 500 ml Eis/2 N HCl und ließ zur Klärung über Nacht stehen. Man saugte den Niederschlag (teilweise ausgefallene Ketocarbonsäure) ab, trennte die organische von der wäßrigen Phase, extrahierte letztere zweimal mit je 150 ml Ether und trocknete die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer erhielt man ein dunkelbraunes Öl, das in 2 N NaOH gelöst, zweimal mit viel Aktivkohle aufgeköcht und filtriert und dann vorsichtig mit konz. HCl ausgefällt wurde. Die zunächst immer noch ölige Säure erstarrte beim Stehen. Man digerierte sie mit wenig Ether und erhielt so zusammen mit dem zuerst abgetrennten Produkt 26.4 g (46%) rohe 4-Oxo-4-[1]naphthyl-buttersäure 83. Nach Umlösen aus Methanol isolierte man

12.2 g (37%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 123-126°C, die laut $^1\text{H-NMR}$ aus der Ketocarbonsäure 83 bestanden, die einige Prozent des 2-Isomeren 85 enthielt. Führt man die Reaktion in wasserfreiem 1,2-Dichlorethan durch, wurde die Ausbeute an 1-Isomerem 83 drastisch verringert, man isolierte hauptsächlich das 2-Isomere 85.

2.3. Umsetzung von Naphthalin und Bernsteinsäure-anhydrid in Chlorbenzol¹²⁴

Nach Literatur¹²⁴ wurden zu 82.7 g (0.620 mol) AlCl_3 und 30.2 g (0.302 mol) Bernsteinsäure-anhydrid in 300 ml Chlorbenzol bei 0-5°C 42.2 g (0.330 mol) Naphthalin in 100 ml Chlorbenzol getropft. Man ließ noch 45 min bei derselben Temp. rühren und goß dann die Reaktionsmischung vorsichtig auf ein Gemisch von 300 ml Eis und 200 ml konz. HCl . Nach Stehen über Nacht war ein farbloser Niederschlag entstanden, der abgesaugt, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und getrocknet wurde. Man löste ihn in 650 ml 2 N NaOH , versetzte die Lösung mit Aktivkohle, ließ 1 h kochen, filtrierte, ließ abkühlen und fällte die Carbonsäure vorsichtig mit konz. HCl aus. Man erhielt 30.2 g (44%) 4-Oxo-4-[2]naphthyl-buttersäure 85. Die Mutterlauge wurde von der Wasserphase abgetrennt, eingeeengt und in den Kühlschrank gestellt. Es fielen nach und nach 22.0 g (32%) 4-Oxo-4-[1]naphthyl-buttersäure 83 aus, die noch mit Naphthalin und etwas 2-Isomerem 85 verunreinigt war. Laut Lit.¹²⁴ sollte die Reaktion zu etwa 80% ein Reaktionsprodukt liefern, das zu ca. 90% aus dem 1-Isomeren 83 besteht.

3. 4-Oxo-4-[1]naphthyl-buttersäure 83 aus 1-Acetylnaphthalin¹²¹

a) 1-Acetylnaphthalin (59)¹¹⁹: zu 167 g (1.25 mol) AlCl_3 in 500 ml 1,2-Dichlorethan wurden unter Feuchtigkeitsausschluß und magnetischem Rühren 148 g (95 ml, 1.25 mol) Acetylchlorid in 200 ml 1,2-Dichlorethan getropft. Die Suspension wurde so lange gerührt (am Schluß unter leichtem Erwärmen), bis alles AlCl_3 abreagiert hatte. Nun wurden bei 5°C (Eiskühlung) 160 g (1.25 mol) Naphthalin in 250 ml 1,2-Dichlorethan innerhalb 30 min zugetropft und die Mischung weitere 45 min gerührt, wobei man langsam auf Raumtemp. kommen ließ. Der dunkelgrüne, unlösliche Komplex des 1-Acetylnaphthalins an Aluminiumchlorid wurde abgesaugt, mit 1,2-Dichlorethan gewaschen und langsam in 300 ml Eis/2 HCl eingetragen. Nach Abkühlen wurden 300 ml Chloroform zugefügt, die organische Phase abgetrennt, die wäßrige zweimal mit je 70 ml

Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen mit 2 N HCl, 2 N Ammoniak und dest. Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer wurde im Vak. destilliert. Zwischen 152-8°C/16 mbar gingen 143 g (67%) 1-Acetylnaphthalin 59 als gelbes Öl über, das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein Methylsignal zeigte.

Die Identifizierung von 59 erfolgte über das Pikrat. Die nach Lit.¹⁹¹ erhaltenen hellgelben Kristalle des Pikrats von 1-Acetylnaphthalin schmolzen bei 114-115°C (aus Ethanol; Schmp. Lit.¹⁹¹: 118.5-119°C). Das Pikrat von 2-Acetylnaphthalin (110) schmilzt bei 82°C¹⁹¹. Die spektroskopischen Daten sind in hinreichender Übereinstimmung mit denen der Lit.^{192a}.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 2.49 (s; 3 H, CH_3), 7.03-7.45 (m; 3 H, Aromaten-H), 7.45-7.78 (m; 3 H, Aromaten-H), 8.58-8.76 (m; 1H, 8'-H).

Führte man die Reaktion nach Lit.^{19b} durch, so erhielt man ein Produkt, das laut $^1\text{H-NMR}$ aus einem 74:26-Gemisch aus 59 und dem isomeren 2-Acetylnaphthalin 110 bestand. Im $^1\text{H-NMR}$ tauchen 2 zusätzliche Signale auf: δ = 2.45 (s; CH_3 von 110), 8.14 (s; 1-H von 110).

b) 1-Bromacetyl-naphthalin (133): Die Darstellung von 133 aus 1-Acetylnaphthalin 59 mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff erfolgte nach Lit.¹²⁰.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 4.47 (s; 2 H, CH_2Br), 7.13-7.93 (m; 6 H, Aromaten-H), 8.40-8.73 (m; 1 H, 8'-H).

c) Umsetzung von 133 mit Malonsäure-diethylester, Verseifung und Decarboxylierung zu 83: Die heterogene Umsetzung von 1-Bromacetyl-naphthalin 113 mit dem Natriumsalz des Malonsäure-diethylesters in Benzol, alkalische Verseifung des Produkts und Decarboxylierung von 4-Oxo-4-[1]naphthyl-buttersäure 83 erfolgte nach Lit.¹²¹. Die Ausb. des 0.663 molaren Ansatzes betrug 23% (Ausb. Lit.¹²¹ bei 0.0426 molarem Ansatz: 51%).

4. 4-Oxo-4-(4-methyl-[1]naphthyl)-buttersäure (28)^{93,94}

Unter Feuchtigkeitsausschluß und mechanischem Rühren wurde zu einer eisgekühlten Lösung von 550 g (4.13 mol) AlCl_3 eine Suspension von 200 g (2.00 mol) Bernsteinsäure-anhydrid in 433 ml (444 g, 2.33 mol) 1-Methylnaphthalin gegeben und 15 h bei Raumtemp. gerührt. Zur Hydrolyse goß man die Reaktionsmischung vorsichtig auf 2 l Eis/2 N HCl und ließ über Nacht stehen. Der schleimige, grüngraue Niederschlag, dessen Abtrennung Schwierigkeiten bereitete, wurde mit eisgekühltem Methanol, 2 N HCl und dest. Wasser gewaschen und zusammen mit weiterem Produkt aus der Mutterlauge in 2.5 l verd. NaOH unter leichtem Erwärmen gelöst. Nach Abkühlen wurde mit wenig Ether ausgeschüttelt, wobei ein kristalliner Niederschlag des Natriumsalzes der Ketocarbonsäure 28 ausfiel. Man saugte das Salz ab, löste es in 3 l heißem dest. Wasser und entfernte die letzten Spuren von Nitrobenzol mit Wasserdampf. Nach Abkühlen und Filtrieren säuerte man die alkalische Lösung bis pH 6 an. Dabei fiel die farblose, pulverige Ketocarbonsäure 28 mit einer Ausb. von 273 g (56%) und Schmp. 169-171°C an (Ausb. Lit.⁹³: 80%, Schmp. Lit.⁹³: 168-169°C):

IR (KBr): 1703, 1684 cm^{-1} (C=O).

¹H-NMR (CF_3COOH): δ = 1.87 (s; 3 H, CH_3), 2.17 (t, J = 6 Hz; 2 H, $\text{CH}_2\text{-COOH}$), 2.70 (t, J = 6 Hz; 2 H, $\text{CH}_2\text{-CO-Ar}$), 6.33-7.73 (m; 6 H, Aromaten-H).

5. 4-[1]Naphthyl-buttersäure (84)

a) 84 aus 4-Oxo-4-[1]naphthyl-buttersäure-methylester 83a: Eine Reaktionsmischung aus 140 g amalgamierten Zink-Granalien¹⁰⁹, 400 ml konz. HCl, 40 ml Eisessig, 50 ml Toluol und 48.4 g (0.200 mol) Ketocarbonsäure-ester 83a, der mit dem isomeren Ester 85d verunreinigt war (s. Kap. II.2.1), wurde 24 h unter kräftigem mechanischen Rühren am Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurde das Zweiphasen-Gemisch vom Zink abdekantiert, das ausgefallene Produkt abgesaugt, gut mit dest. Wasser gewaschen und über KOH getrocknet. Die Festkörperdestillation bei 150-155°C/5·10⁻³ mbar lieferte 37.8 g (87%) farbloses Öl, das in der Kälte sofort erstarrte. Nach ¹H-NMR lag 4-[1]Naphthyl-buttersäure 84 neben ca. 20% der isomeren 4-[2]Naphthyl-buttersäure (86) (s. Kap. II.6.) vor. Aus Methanol erhielt man 24.5 g nahezu isomerenreines 84 als

farblose Nadeln vom Schmp. 106-108°C, bei weiterem Einengen der Mutterlauge zusätzliche 2.44 g eines 80:20-Gemisches aus 84 und 86, zusammen 26.9 g (63%) 4-[1]Naphthyl-buttersäure 84, die nur 2% des Isomeren 86 enthielt und somit für präparative Zwecke ausreichend rein war.

b) 84 aus 4-Oxo-4-[1]naphthyl-buttersäure 83¹⁰⁹: 114 g (0.500 mol) 83 wurden mit 350 g amalgamierten Zink-Granalien in 1.00 l konz. HCl, 100 ml Eisessig und 100 ml Toluol wie in Abschnitt a) zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Nach Umlösen aus Petrolether (40-60°C)/Aceton erhielt man 80.8 g (76%) farblose Kristalle der Säure 84 von Schmp. 109-110°C (Lit.¹⁰⁹: 80%, Schmp. 109-110°C).

IR (KBr): 1714 cm⁻¹ (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.13 (q-artiges mc; 2 H, 3-H₂), 2.45 (t-artiges mc; 2 H, 2-H₂), 3.10 (t, J = 7 Hz; 2 H, 4-H₂), 7.20-8.15 (m; 7 H, Aromaten-H).

6. 4-[2]Naphthyl-buttersäure (86)¹⁰⁹

72.2 g (0.317 mol) Ketocarbonsäure 85 wurden mit 210 g amalgamierten Zink-Granalien¹⁰⁹ in 600 ml konz. HCl und 200 ml Eisessig unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Nach 24 h wurden weitere 200 ml konz. HCl zugesetzt, nach 48 h ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemp. kommen. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie in Kap. II.5. Als Destillationsprodukt erhielt man 38.9 g (57%) farblose Carbonsäure 86, die bei 94-96°C schmolz und nicht umkristallisiert wurde (Lit.¹⁰⁹: 91%, Schmp. 94-96°C). Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Lit.¹³⁰ überein.

IR (KBr): 1690 cm⁻¹ (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.09 (q-artiges mc; 2 H, 3-H₂), 2.43 (t-artiges mc; 2 H, 2-H₂), 2.85 (t, J = 8 Hz; 2 H, 4-H₂), 7.18-7.53 (m; 3 H, Aromaten-H), 7.60 (s; 1 H, 1'-H), 7.65-7.93 (m; 3 H, Aromaten-H).

7. 4-(4-Methyl-[1]naphthyl)-buttersäure (78)

Die Darstellung von 78 aus der Ketocarbonsäure 28 erfolgte mit amalgamierten Zink-Granalien¹⁰⁹ in konz. HCl, Eisessig und Toluol nach Lit.⁹⁵. Nach Umkristallisieren aus Benzol schmolz die Carbonsäure 78 bei 160-161°C

(Schmp. Lit.⁹⁵: 158.5–159.5°C).

IR (KBr): 1704 cm^{-1} (C=O).

¹H-NMR ($\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CDCl}_3$): δ = 2.03–2.97 (m; überlagert von s (2.72); 7 H, Ar- CH_3 , CH_2 - CH_2 -COOH), 3.22 (t, J = 6 Hz; 2 H, CH_2 -Ar), 7.22 (s; 2 H, 2'-H, 3'-H), 7.33–7.70 (m; 2 H, 6'-H, 7'-H), 7.87–8.27 (m; 2 H, 5'-H, 8'-H).

8. 4-[1]Naphthyl-buttersäure 84 aus 2-[1]Naphthyl-ethanol

8.1. 2-[1]Naphthyl-ethanol (134)¹¹¹

Zu 12.7 g (0.334 mol) Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) in 700 ml wasserfreiem Ether wurden unter Eiskühlung und magnetischem Rühren vorsichtig 46.4 g (0.250 mol) [1]Naphthyl-essigsäure in 500 ml wasserfreiem Ether getropft. Man rührte noch 20 min. und arbeitete nach Lit.¹¹¹ auf. Nach Umlösen aus Petrolether (40–60°C)/Ether schmolz 134 bei 60–62°C und lag in 72% Ausbeute vor (Lit.¹¹¹: 88%, Schmp. Lit.^{112a}: 68°C).

¹H-NMR (CCl_4): δ = 1.92 (s; 1 H, OH), 3.13 (t, J = 6 Hz; 2 H, CH_2 -OH), 3.72 (t, J = 6 Hz; 2 H, CH_2 -Ar), 7.00–8.00 (m; 7 H, Aromaten-H).

8.2. 1-(2-Bromethyl)-naphthalin (135)¹¹²

Die Darstellung von 135 erfolgte nach Lit.^{112c} aus einer Schmelze von 2-[1]Naphthyl-ethanol 134, in die Bromwasserstoff^{185c} eingeleitet wurde.

¹H-NMR (CCl_4): δ = 3.78 (s; 4 H, CH_2 - CH_2), 7.08–7.93 (m; 7 H, Aromaten-H).

8.3. 4-[1]Naphthyl-buttersäure 84 aus 1-(2-Bromethyl)-naphthalin 135¹¹²

1-(2-Bromethyl)-naphthalin 135 wurde laut Lit.^{112c} in wasserfreiem Ethanol mit Natrium-ethanolat und Malonsäure-diethylester umgesetzt, das Produkt destilliert, in ethanolischer Kaliumhydroxyd-Lösung verseift und nach Ansäuern zu 4-[1]Naphthyl-buttersäure 84 decarboxyliert.

III. Phenanthrenone und 1,1'-Biphenanthryle

1. 3,4-Dihydro-2H-phenanthren-1-on (63)^{123,132}

Die Darstellung von 63 aus 4-[1]Naphthyl-buttersäure 84 mit Phosphor-pentachlorid und Zinn(IV)-chlorid in wasserfreiem Benzol erfolgte nach Lit.^{132,131b}. Schmp. (Methanol): 95-96°C (Schmp. Lit.¹²³: 95-96°C). Die spektroskopischen Daten stimmen hinreichend mit denen der Lit.^{130,135,192} überein.

IR (KBr): 1680, 1675 cm^{-1} (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.15 (q-artiges mc; 2 H, 3-H₂), 2.58 (t-artiges mc; 2 H, 2-H₂), 3.13 (t, J = 6 Hz; 2 H, 4-H₂), 7.33-7.78 (m; 4 H, Aromaten-H), 7.78-8.08 (m; 2 H, Aromaten-H).

2. 1,2-Dihydro-3H-phenanthren-4-on (87)^{123,132}

Die Darstellung des Ketons 87 erfolgte aus 4-[2]Naphthyl-buttersäure in Analogie zur Lit.^{131b} Schmp. (Methanol): 64-66°C (Schmp. Lit.¹²³: 69°C). Die spektroskopischen Daten stimmen hinreichend mit denen der Lit.^{130,135} überein.

IR (KBr): 1660 cm^{-1} .

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.04 (q-artiges mc; 2 H, 2-H₂), 2.65 (t, J = 6 Hz; 2 H, 3-H₂), 2.93 (t, J = 6 Hz; 2 H, 1-H₂), 7.10 (d, J = 9 Hz; 1 H, 10-H), 7.30-7.38 (m; 4 H, Aromaten-H), 9.31 (d, J = 8 Hz; 1 H, 5-H).

3. 3,4-Dihydro-9-methyl-2H-phenanthren-1-on (50)

Die Darstellung von 50 aus 4-(4-Methyl-[1]naphthyl)-buttersäure 78 mit Thionylchlorid in Ether und anschließend mit Zinn(IV)-chlorid in Benzol erfolgte nach Lit.⁹⁵. Schmp. (Petrolether (40-60°C)): 75.5-76°C (Schmp. Lit.⁹⁵: 75.5-76°C).

IR (KBr): 1675 cm^{-1} (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.88-2.85 (2 m überlagert von s (2.62); 7 H, CH₃, CH₂-CH₂-CO), 3.25 (t, J = 6 Hz; 2 H, CH₂-Ar), 7.37-7.78 (m; 2 H, 6-H, 7-H), 7.78-8.23 (m; 3 H, 5-H, 8-H, 10-H).

4. 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl (64)^{70,90}

Zu einer Lösung von 20.0 g (0.102 mol) 3,4-Dihydro-2H-phenanthren-1-on 63 in 40 ml wasser- und thiophenfreiem Benzol und 80 ml wasserfreiem Ethanol gab man unter Feuchtigkeitsausschluß und magnetischem Rühren nacheinander 8.00 g Aluminium-Pulver und 800 mg Quecksilber(II)-chlorid. Man erhitzte langsam auf 85°C (Badtemp.) und behielt diese Temp. 20 h bei; die rasch zäh gewordene Reaktionsmischung wurde nach 2 h mit 80 ml Benzol, nach weiteren 2 h mit 40 ml Ethanol verdünnt. Zur Aufarbeitung kochte man den erkalteten Brei mit 600 ml konz. HCl aus, wobei die organischen Lösungsmittel über die Brücke vollständig abdestilliert wurden. Das rohe Dimerisierungsprodukt, das beim Abkühlen ausfiel, wurde abgesaugt und mit viel dest. Wasser gewaschen. Dann kochte man den Feststoff mit 400 ml Aceton aus, filtrierte, löste den Rückstand in ca. 400 ml Toluol und filtrierte von Quecksilber- und Aluminiumresten ab. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der feste Rückstand wurde in 500 ml Eisessig aufgenommen und 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen erhielt man 15.5 g (83%) farbloses, kristallines 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl 64 vom Schmp. 242-244°C (Lit.⁹⁰: 50%, Schmp. 243-244°C).

IR (KBr): 3045, 2930, 2870, 2810, 1503, 1422, 1025, 862, 836, 819, 750, 735 cm⁻¹.

UV (Cyclohexan): 325.5 (4.00), 313 (4.15), 301.5 (4.13), 288 (4.01), 263 (4.98), 254 (4.94), 246 (4.74), 237 (s, 4.57), 217 nm (4.79).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.10-2.50 (m; 4 H, 3-H₂, 3'-H₂), 3.12 (t, J = 8 Hz; 4 H, 4-H₂, 4'-H₂), 6.16 (t, J = 4.5 Hz; 2 H, 2-H, 2'-H), 7.13-7.47 (m; 10 H, Aromaten-H), 7.96 (mc; 2 H, 5-H, 5'-H).

5. 3,3',4,4'-Tetrahydro-9,9'-dimethyl-1,1'-biphenanthryl (51a)

Zu 22.0 g (0.105 mol) 3,4-Dihydro-9-methyl-2H-phenanthren-1-on 50 in 120 ml wasserfreiem Ethanol und 80 ml wasser- und thiophenfreiem Benzol wurden nacheinander 4.80 g mit Ether gewaschene Aluminium-Späne und 200 mg Quecksilber(II)-chlorid gegeben und unter Feuchtigkeitsausschluß am Rückfluß erhitzt. Nach 3 h wurde die zäh gewordene Reaktionsmischung nochmals mit 40 ml Ethanol versetzt und weitere 9 h am Rückfluß gehalten. Der erkaltete, graue Brei wurde in 500 ml 2 N HCl aufgenommen und mehrmals mit Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 N Ammoniak und

dest. Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der feste Rückstand wurde in 1.5 l siedendem Eisessig gelöst, filtriert und 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen konnten 11.7 g (58%) hellgelbes, nadelförmiges 51a vom Schmp. 225-228°C isoliert werden. Durch Umkristallisieren aus Cyclohexan und Eisessig erhielt man eine analysenreine Probe vom Schmp. 228-233°C.

IR (KBr): 3060, 3030, 2960, 2920, 2810, 1593, 1432, 1422, 1389, 1033, 887, 830, 810, 747 cm^{-1} .

UV (Cyclohexan): 333.5 (3.97), 320 (4.14), 305.5 (4.13), 292.5 (4.03), 267 (4.96), 257 (4.92), 248.5 (4.73), 239 (s, 4.55), 217.5 nm (4.77).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 2.33-2.73 (m; 4 H, 3- H_2 , 3'- H_2), überlagert von 2.45 (s; 6 H, 9- CH_3 , 9'- CH_3), 3.55 (t, J = 8 Hz; 4 H, 4- H_2 , 4'- H_2), 6.16 (t, J = 5 Hz; 2 H, 2-H, 2'-H), 7.02 (s; 2 H, 10-H, 10'-H), 7.33-8.28 (m; 8 H, Aromaten-H).

MS (70 eV, 220°C): m/e 387 (43%), 386 (M^+ , 100%), 371 (20%), 343 (30%), 328 (15%), 218 (35%), 194 (54%), 179 (26%).

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}$ (386.54) Ber. C 93.22 H 6.78
Gef. C 93.51 H 6.48

IV. Darstellung des Anthracen-1-carbaldehyds

1. 9,10-Anthrachinon-1-carbonsäure (103)¹⁵³

100 g (0.435 mol) Benzanthron wurden in 1.80 kg (1.00 l) konz. Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst und in 2 l dest. Wasser in einem 25 l Plastikgefäß eingetragen. Man ließ auf 70°C abkühlen und gab nach und nach 70.0 g (4.00 mol) Chrom(VI)-oxid zu. Nach Abklingen der sehr heftigen Kohlendioxid (CO_2)-Entwicklung (bei zu rascher Zugabe stieg die Reaktionsmischung bis an den Rand des Gefäßes) goß man den Inhalt in einen 10-l-Emaille-Topf um, deckte mit Aluminiumfolie locker zu und rührte mechanisch bei 70-80°C. Dann ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemp. kommen, verdünnte sie mit 2 l dest. Wasser und saugte den rötlichen Niederschlag ab. Der Kristallbrei wurde zweimal mit je 600 ml heißer konz. Salzsäure behandelt, dann mit dest. Wasser gut gewaschen und unter Erwärmen in einer Mischung aus 1.5 l verdünnten und 0.5 l konz. Ammoniak gelöst. Die Lösung wurde vom unlöslichen Rückstand abfiltriert und vorsichtig mit konz. Schwefelsäure angesäuert. Man er-

hielt 48.1 g (44%) rohe Carbonsäure 103 als rötliches Pulver. Der basenunlösliche Rückstand wog 44.3 g. Die ^1H -NMR-Spektren des Rückstandes und der rohen Säure 103 enthielten Signale aliphatischer Wasserstoffatome.

Durch Umkristallisieren aus 65-proz. Salpetersäure (Entwicklung nitroser Gase! Zum Vermeiden zu großer Lösungsmittelmengen wurde 1 l Mutterlauge unter Zusatz von je 20 ml rauchender Salpetersäure zwei- bis dreimal wiederverwendet) wurde das rohe Reaktionsprodukt vollständig oxidiert, und man erhielt 42.3 g (39%) reine, hellgelbe Kristalle der 9,10-Anthrachinon-1-carbonsäure 103 vom Schmp. 290-294°C (Schmp. Lit.¹⁹³: 293-294°C). Auch der basenunlösliche Rückstand konnte durch zweimalige Behandlung mit 65-proz. Salpetersäure fast quantitativ in reines 103 übergeführt werden.

IR (KBr): 1700, 1674 cm^{-1} (C=O).

^1H -NMR (CF_3COOH): $\delta = 7.77\text{-}8.07$ (m; 4 H, 2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 8.07-8.60 (m; 3 H, 4-H, 5-H, 8-H).

2. Anthracen-1-carbonsäure (104)¹⁵⁴

Die Darstellung von 104 aus 9,10-Anthrechinon-1-carbonsäure 103 mit Zinkstaub und etwas Kupfer(II)-sulfat in verdünntem Ammoniak erfolgte nach Lit.¹⁵⁴, man ließ allerdings 9 h reagieren. Die Anthracen-1-carbonsäure 104 fiel nach Umkristallisieren aus Xylol/Eisessig als hellgelbes Pulver vom Schmp. 236-240°C an (Schmp. Lit.¹⁵⁴: 245°C).

IR (KBr): 1690 cm^{-1} (C=O).

^1H -NMR ($\text{C}_2\text{D}_6\text{O}$, CH_3OD): $\delta = 7.13\text{-}7.50$ (m; 3 H, Aromaten-H), 7.73-8.20 (m; 4 H, Aromaten-H), 8.38 (s; 1 H, 10'-H), 9.43 (s; 1 H, 9'-H).

3. 1-Hydroxymethyl-anthracen (105)^{152c}

Zu 17.8 g (80.1 mmol) feingepulverter Anthracen-1-carbonsäure 104 in 800 ml wasserfreiem Ether wurden unter Feuchtigkeitsausschluß und starkem magnetischen Rühren mit Hilfe einer Festkörper-Extraktionsapparatur 10.0 g (0.268 mol) Lithium-aluminiumhydrid (LiAlH_4) unter Rückfluß getropft. Nach 6 h wurde das Heizbad entfernt und noch 18 h bei Raumtemp. gerührt. Unter Eiskühlung und heftigem Rühren vernichtete man überschüssiges LiAlH_4 vorsichtig mit 100 ml Essigester und hydrolysierte dann mit 2 N und wenig konz.

HCl bis zur Klärung der Reaktionsmischung. Man trennte die organische Phase sofort ab (bei längerem Stehen des Zweiphasen-Gemisches polymerisierte das Produkt), extrahierte die Wasserphase dreimal mit je 200 ml Ether, wusch die vereinigten organischen Phasen mit je 200 ml 2 N HCl, 2 N NaOH und dest. Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der feste Rückstand ergab nach Umlösen aus Methanol und mehrfachem Einengen der Mutterlauge 11.8 g (71%) 1-Hydroxymethyl-anthracen 105 in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 126-127°C (Schmp. Lit.^{152c}: 125-126°C).

IR (KBr): 3240, 3060, 2960, 2888, 1623, 991, 875, 628 cm^{-1} .

¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.85 (s, 1 H, CH_2OH), 5.18 (s; 2 H, CH_2OH), 7.20-7.60 (m; 4 H, Aromaten-H), 7.73-8.17 (m; 3 H, Aromaten-H), 8.38 (s; 1 H, 10'-H), 8.62 (s; 1 H, 9'-H).

4. Anthracen-1-carbaldehyd (106)^{152c}

Die Darstellung von 106 aus 1-Hydroxymethyl-anthracen 105 erfolgte nach Lit.^{152c} durch Oxidation mit Chrom(VI)-oxid in wasserfreiem Pyridin. Schmp. (Methanol): 127-129°C (Schmp. Lit.^{152c}: 131-133°C).

IR (KBr): 1692 cm^{-1} (C=O).

¹H-NMR (CDCl_3): δ = 7.13-8.25 (m; 7 H, Aromaten-H), 8.33 (s; 1 H, 10'-H), 9.78 (s; 1 H, 9'-H), 10.27 (s; 1-H, CHO).

V. Darstellung von 1,4-Bis-brommethyl-anthracen und 5,8-Bis-chlormethyl-tetralin

1. 2-(2,5-Dimethyl-benzoyl)-benzoesäure (96)¹⁴⁷

Die Darstellung von 96 aus p-Xylol und Phthalsäure-anhydrid mit Aluminiumtrichlorid als Katalysator erfolgte nach Lit.¹⁴⁷, jedoch wurde 1,2-Dichlorethan an Stelle von 1,1,2,2-Tetrachlorethan als Lösungsmittel verwendet.

IR (KBr): 1655 cm^{-1} (C=O).

¹H-NMR (CDCl_3): δ = 2.20 (s; 3 H, 5"- CH_3), 2.53 (s; 3 H, 2"- CH_3), 6.83-8.14 (m; 7 H, Aromaten-H).

2. 1,4-Dimethyl-9,10-anthrachinon (97)¹⁴⁸

Die Cyclisierung von Carbonsäure 96 mit konz. Schwefelsäure zum Chinon 97 erfolgte nach Lit.¹⁴⁸, jedoch wurde die Temp. von 80°C nicht überschritten. Schmp. (Isopropanol): 135-140°C (Schmp. Lit.¹⁹⁴: 140-141°C).

IR (KBr): 1622 cm⁻¹ (C=O).

¹H-NMR (CF₃COOH): δ = 2.77 (s; 6 H, 1-CH₃, 4-CH₃), 7.42 (s; 2 H, 2-H, 3-H), 7.63-7.87 (m; 2 H, 6-H, 7-H), 7.87-8.20 (m; 2 H, 5-H, 8-H).

3.1. 4-Methyl-9,10-anthrachinon-1-carbonsäure (98)^{150,195}

40.0 g (0.169 mol) 1,4-Dimethyl-9,10-anthrachinon 97 wurden mit 600 ml 56-proz. Salpetersäure unter magnetischem Rühren auf 60°C erwärmt und mit 100 ml rauchender Salpetersäure versetzt. Man erhitzte 6 h unter Rückfluß, ließ über Nacht abkühlen, saugte den rötlich-gelben Feststoff ab und wusch ihn mehrmals mit Wasser. Man erhielt 37.5 g (94%) rohe Carbonsäure 98. Ein Aliquot wurde aus 2 N NaOH umgefällt und aus Xylol/Eisessig umkristallisiert. Das gelbe Pulver schmolz bei 231-233°C (Schmp. Lit.¹⁹⁵: 230-231°C) und färbte sich am Licht allmählich rosa. Für präparative Zwecke wurde das Rohprodukt verwendet.

IR (KBr): 1703, 1665 cm⁻¹ (C=O).

¹H-NMR (CF₃COOH): δ = 2.93 (s; 3 H, CH₃), 7.67-8.07 (m; 4 H, 2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 8.07-8.40 (m; 2 H, 5-H, 8-H).

3.2. 9,10-Anthrachinon-1,4-dicarbonsäure (99)^{148,150}

38.0 g (0.143 mol) 4-Methyl-9,10-anthrachinon-1-carbonsäure 98 wurden unter Erwärmen in 700 ml 1 N NaOH gelöst, mit 60 g (0.380 mol) Kaliumpermanganat versetzt und 13 h bei einer Badtemp. von 120°C gerührt. Nach Abkühlen filtrierte man die Reaktionsmischung, kochte den Rückstand zweimal mit je 500 ml 2 N NaOH aus und wusch ihn gut mit warmem dest. Wasser. Aus den vereinigten Filtraten und Waschlösungen wurde vorsichtig mit halbkonz. Schwefelsäure die Dicarbonsäure 99 freigesetzt. Das gelb-grüne Pulver wog 35.5 g (86%). Ein kleiner Teil wurde aus konz. Salpetersäure umkristallisiert und lieferte hellgelbe Kristalle vom Schmp. (Zers.) 354-357°C (Verkohlung ab 320°C; Schmp. Lit.¹⁴⁹: 315-316°C (Zers.)).

IR (KBr): 1715, 1674 cm^{-1} (C=O).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ mit H_2O als int. Standard): δ = 7.58-7.90 (m; 2 H, 6-H, 7-H), überlagert von 7.76 (s; 2 H, 2-H, 3-H), 7.90-8.23 (m; 2 H, 5-H, 8-H).

4. Weitere Darstellungen von 99

4.1. Durch Oxidation von 97 mit Salpetersäure¹⁴⁸

99 wurde auch einstufig aus Dimethyl-anthrachinon 97 durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im Bombenrohr nach Lit.¹⁴⁸ bereitet¹⁹⁷. Diese Methode lieferte die reinste Anthrachinon-dicarbonsäure 99, sie ist jedoch nur in kleinem Maßstab durchführbar.

4.2. Durch Oxidation von 97 mit Braunstein¹⁴⁷

Die Umsetzung von 97 mit Mangan(IV)-oxid in konz. Schwefelsäure wurde in Abänderung der Lit.¹⁴⁷ 12 h bei 70°C durchgeführt. Man erhielt 9,10-Anthrachinon-1,4-dicarbonsäure 99 in einer Ausbeute von 63% (Ausbeute Lit.¹⁴⁷: 90%).

5. Anthracen-1,4-dicarbonsäure (100)¹⁴⁸

Die Reduktion von 99 mit Zink-Staub und etwas Kupfersulfat in verdünntem Ammoniak wurde nach Lit.¹⁴⁸ durchgeführt. Nach Umkristallisieren aus Xylol/Eisessig erhielt man die Dicarbonsäure 100 als orange Kristalle vom Schmp. 316-318°C (Schmp. Lit.¹⁴⁸: 320°C).

IR (KBr): 1690 cm^{-1} (C=O).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ mit H_2O als int. Standard): δ = 7.33-7.80 (m; 2 H, 6-H, 7-H) überlagert von 7.65 (s; 2 H, 2-H, 3-H), 7.80-8.55 (m; 2 H, 5-H, 8-H), 8.90 (s; 2 H, 9-H, 10-H).

6. 1,4-Bis-hydroxymethyl-anthracen (101)¹⁵¹

2.16 g (8.12 mmol) Anthracen-1,4-dicarbonsäure 100 wurden in 200 ml wasserfreiem Ether mit 3.00 g (78.9 mmol) LiAlH_4 wie in Kap. II.3. zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Man erhielt 1.89 g (88%) rohes 101 als grünliches Pulver, das nach Umlösen aus Methanol 600 mg (28%) grüngelbe Nadeln ergab (Ausbeute Lit.¹⁵¹ über 2 Stufen: 27%). Durch erneutes Umkristallisieren

ren aus Chloroform/Methanol erhielt man analysenreines 1,4-Bis-hydroxymethyl-anthracen 101 in Form hellgelber Nadeln vom Schmp. 182-185°C (Schmp. Lit.¹⁵¹: 160°C).

IR (KBr): 3350 (OH), 3055, 2920, 2890, 1622, 1205, 1066, 1040, 1007, 878, 735 cm⁻¹.

¹H-NMR (C₂D₆O): δ = 4.30 (mc; 2 H, OH), 5.27 (s; 4 H, 1-CH₂OH, 4-CH₂OH), 6.65-7.80 (m, überlagert von 7.55 (s); 4 H, 2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 7.80-8.12 (m; 2 H, 5-H, 8-H), 8.92 (s; 2 H, 9-H, 10-H).

MS (70 eV, 130°C): m/e 238 (M⁺, 100%), 191 (42%), 179 (47%).

C₁₆H₁₄O₂ (238.29) Ber. C 80.64 H 5.92

Gef. C 80.62 H 5.81

7. 1,4-Bis-brommethyl-anthracen (102)¹⁵¹

Die Darstellung von 102 aus 1,4-Bis-hydroxymethyl-anthracen 101 mit Bromwasserstoff in Eisessig erfolgte nach Lit.¹⁵¹. Die grünlich schimmernden, hellgelben Nadeln von 102, die man durch Umlösen aus Benzol/Xylol erhielt, zersetzten sich langsam ab 320°C.

IR (KBr): 1439, 1208, 1197, 868, 732, 657 cm⁻¹.

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄): δ = 5.17 (s; 4 H, 1-CH₂Br, 4-CH₂Br), 7.43-8.00 (m; 2 H, 6-H, 7-H) überlagert von 7.63 (s; 2 H, 2-H, 3-H), 8.00-8.55 (m; 2 H, 5-H, 8-H), 8.88 (s; 2 H, 9-H, 10-H).

MS (70 eV, 150°C): m/e 366, 364, 362 (M⁺, 9%, 18%, 9%), 285 (86%), 283 (86%), 204 (100%).

8. 5,8-Bis-chlormethyl-tetralin (107)¹⁹⁶

107 wurde aus Tetralin mit wäßrigem Formaldehyd in konz. HCl unter Einleiten von Chlorwasserstoff nach Lit.¹⁹⁶ dargestellt. Schmp. (aus Methanol): 116-117°C (Schmp. Lit.¹⁹⁶: 117-118°C).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.80 (mc; 4 H, 2-H₂, 3-H₂), 2.80 (mc; 4 H, 1-H₂, 4-H₂), 4.42 (s; 4 H, 4-CH₂Cl, 8-CH₂Cl), 6.97 (s; 2 H, 6-H, 7-H).

VI. Chinone

1.1. Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl mit 1,4-Benzochinon

a) In der Schmelze: 7.16 g (20.0 mmol) Dien 64 und 26.0 g (0.241 mol) 1,4-Benzochinon wurden innig verrieben und in einem 1-l-Rundkolben 18 h bei 130°C Badtemp. magnetisch gerührt, wobei die zu Anfang hellrote, leichtbewegliche Schmelze zäh und dunkelrot wurde. Das Reaktionsprodukt wurde unter mechanischer Zerkleinerung mit 200 ml heißem Ethanol aus dem Kolben gespült und ausgekocht. Man saugte den Festkörper heiß ab und wusch ihn mit Ethanol, Aceton und Ether, bis der Geruch nach Benzochinon verschwunden war. Aus dem Filtrat und der Waschflüssigkeit konnte nach Einengen und längerem Stehen weiteres Produkt gewonnen werden. Man erhielt insgesamt 6.70 g (73%) rotbraunes Pulver. Es wurde aus Xylol umgelöst und ergab 4.40 g (49%) Kriställchen rot-violetter (1. Fraktion) bis oranger (letzte Fraktion) Farbe vom Schmp. 271-274°C (letzte Fraktion). Laut MS handelte es sich bei allen Fraktionen um ein Gemisch wechselnder Zusammensetzung aus Phenanthro[2,1-f]picen-15,18-chinon (65c), 13,14-Dihydrophenanthro[2,1-f]picen-15,18-chinon (65b) und 13,14,19,20-Tetrahydrophenanthro[2,1-f]picen-15,18-chinon (65a), das auch durch Plattenchromatographie (Kieselgel; Laufmittel (LM): Methylenchlorid/Cyclohexan 1:1) nicht sauber getrennt werden konnte.

Bei einer Wiederholung des Versuchs fiel als Folge lokaler Oberhitzung ein Produkt an, das laut Dünnschicht-Chromatogramm nur eine violette Komponente enthielt. Nach Säulenchromatographie über Kieselgel (LM: Methylenchlorid) und zweimaligem Umlösen aus Benzol isolierte man das vollständig dehydrierte Chinon 65c als tiefviolette, schimmernde Plättchen vom Schmp. 359-360°C.

IR (KBr): 3055, 3035, 1645, 1620 cm^{-1} (C=O).

UV (Dioxan): 472 (3.87), 360 (s, 4.19), 342 (4.33), 305 (4.82), 260 (s, 4.73), 251 nm (4.78).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$): δ = 7.04 (s; 2 H, 16-H, 17-H), 7.56-7.91 (m; 8 H, Aromaten-H), 8.90 (t-artiges mc; 6 H, 1-H, 6-H, 7-H, 12-H, 13-H, 20-H), 9.58 (d, J = 10 Hz; 2 H, 14-H, 19-H).

MS (70 eV, 260°C): m/e 459 (27%), 458 (M^+ , 100%), 429 (17%).

$C_{34}H_{18}O_2$ (458.52) Ber. C 89.06 H 3.96
Gef. C 88.88 H 3.80

b) in Nitrobenzol: 3.58 g (10.0 mmol) Dien 64 und 10.8 g (0.100 mol) 1,4-Benzochinon wurden in 20 ml Nitrobenzol 16 h bei 130°C magnetisch gerührt. Aus der mit 200 ml Methanol verdünnten Reaktionsmischung fielen im Kühlschrank 2.80 g (61%) rotbraunes Pulver aus. Nach gründlichem Waschen mit Methanol und Ether wurde das Rohprodukt zur Entfernung von Ausgangsmaterial dreimal mit je 200 ml Petrolether (80-100°C) ausgekocht, in 500 ml Chloroform gelöst, von braunen Nebenprodukten abfiltriert und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft. Man erhielt 2.01 g (43%) dunkelrotes Pulver vom Schmp. 270-276°C. Das Produkt bestand laut MS hauptsächlich aus 65a neben wenig 65b und 65c. Die Reinheit der 1,4-Benzochinon-Addukte an Dien 64 ("BChA") war laut Dünnschicht-Chromatogramm ausreichend für präparative Zwecke.

1.2. Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetrahydro-9,9'dimethyl-1,1'-biphenanthryl mit 1,4-Benzochinon

1.93 g (5.00 mmol) Dien 51a und 5.40 g (50.0 mmol) 1,4-Benzochinon wurden innig verrieben und in einem 100-ml-Kolben 2.5 h bei 120°C magnetisch gerührt. Dann erwärmte man die Mischung innerhalb von 30 min auf 150°C und behielt diese Temp. 15 min bei (die Schmelze wurde dabei fest). Nach Abkühlen wurde das dunkelrote, glasartige Produkt unter mechanischer Zerkleinerung portionsweise in 400 ml Aceton aufgenommen und in ein Becherglas überführt. Man erhitzte zum Sieden, saugte den fast schwarzen Niederschlag ab, pulverisierte ihn sorgfältig, kochte ihn noch zweimal mit je 200 ml Aceton aus und wusch ihn gründlich mit Methanol und Ether, bis der Geruch nach Benzochinon verschwunden war. Aus den eingeeengten Waschlösungen fiel nach längerem Stehen weiteres Produkt aus. Man erhielt als Rohausbeute 1.76 g (71%) rotvioletttes Pulver, das laut MS etwa gleich viel 13,14,19,20-Tetrahydro-5,8-dimethylphenanthro[2,1-f]picen-15,18-chinon (77a) und 13,14-Dihydro-5,8-dimethylphenanthro[2,1-f]picen-15,18-chinon (77b) sowie dehydriertes Ausgangsmaterial 3,4-Dihydro-9,9'-dimethyl-1,1'-biphenanthryl (51b) und 9,9'-Dimethyl-1,1'-biphenanthryl (51c) enthielt und nach Sintern und Schwarzfärbung ab 200°C bei 250°C schmolz.

Zur Reinigung für präparative Zwecke wurde das Rohchinon dreimal mit je 150 ml Petrolether (80-100°C) ausgekocht, in Chloroform gelöst, von braunen Nebenprodukten abfiltriert und vom Lösungsmittel befreit. Laut Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel; LM: Cyclohexan/Methylenchlorid 1:1) waren damit die 1,4-Benzochinon-Addukte an Dien 51a genügend rein für weitere Umsetzungen.

Für analytische Zwecke wurden 865 mg Rohprodukt über Kieselgel chromatographiert (LM: Cyclohexan/Chloroform; Gradient 1:0 → 0:1). Die rote Elutfraktion ergab nach Eindampfen 395 mg (32% bezogen auf Dien 51a) rotvioletttes Pulver, laut MS ein Gemisch aus 77a und 77b.

Dehydrierung: Um ein einheitliches Produkt zu erhalten, wurden 60 mg (0.112 mmol) Chinongemisch 77a und 77b mit 400 mg (1.19 mmol) Dichlordicyano-1,4-benzochinon in wasserfreiem THF unter Stickstoff 48 h am Rückfluß erhitzt. Man destillierte das Lösungsmittel ab und nahm mit 80 ml Aceton und wenigen Tropfen konz. HCl auf. Es fielen nach und nach 32.0 mg (53%) tiefvioletttes Pulver aus, das über Plattenchromatographie (Kieselgel; LM: Methylenchlorid/Cyclohexan 3:1) gereinigt wurde. Nach Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan erhielt man Nadelchen vom Schmelzpunkt 316-317°C, bei denen es sich laut MS um die Hydrierstufe 77b des Chinons handelte, die allerdings noch 77a enthielt.

IR (KBr): 3065, 2965, 2920, 2890, 1653, 1621 cm^{-1} (C=O).

UV (Dioxan): 498 (3.73), 425 (3.80), 352 (4.37), 336 (4.35), 308 (4.61), 295 (4.60), 253 nm (4.80).

MS (70 eV, 270°C): m/e 490 (45%), 488 (M^+ , 100%), 473 (10%), 458 (20%), 244 (5%), 236.5 (7.5%), 229 (20%).

$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (488.59) Ber. C 88.50 H 4.95

Gef. C 88.59 H 5.22

2.1. Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl mit 1,4-Naphthochinon

5.37 g (15.0 mmol) Dien 64 und 3.16 g (30.0 mmol) frisch sublimiertes 1,4-Naphthochinon wurden in 20 ml Nitrobenzol 18 h bei 130°C und weitere 6 h bei 150°C magnetisch gerührt. Man saugte den entstandenen Niederschlag in

der Wärme ab, kochte ihn mit 100 ml Benzol aus und wusch mit Ether. Die Ausb. an 13,14,14a,14b,20a,20b,21,22-Octahydrobenzo[b]phenanthro[2,1-f]picen-15,20-chinon (66a), betrug 1.90 g (25%), das als hellgelbes Pulver vom Schmp. 297-301°C anfiel und laut IR und UV genügend rein war für präparative Zwecke. Aus der Mutterlauge konnten durch Versetzen mit Methanol, Stehen im Kühlschrank und Umkristallisieren aus Benzol weitere 310 mg (4%) weniger reines 66a gewonnen werden.

Nach mehrfachem Umlösen aus Benzol isolierte man eine analysenreine Probe vom Schmp. 318-320°C.

IR (KBr): 3060, 2940, 2845, 1689 cm^{-1} (C=O).

UV (Dioxan): 341.5 (4.44), 300 (4.21), 287 (4.22), 238.5 nm (5.30).

MS (70 eV, 250°C): m/e 517 (45%), 516 (M^+ , 100%), 383 (21%), 357 (11%).

$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (516.65) Ber. C 88.36 H 5.46

Gef. C 88.16 H 5.61

2.2. Dehydrierung von 66a zu Benzo[b]phenanthro[2,1-f]picen-15,20-chinon (66b)

285 mg (0.552 mmol) 66a wurden in einer Lösung von 50.8 mg (2.21 mmol) Natrium in 50 ml wasserfreiem Butanol unter Rühren und Durchleiten von Sauerstoff 4 h am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen saugte man das entstandene rote Pulver ab und wusch mit Butanol und Ether. Man erhielt 210 mg (75%) des vollständig dehydrierten Chinons 66b vom Schmp. 360-365°C. Umlösen aus Benzol lieferte analysenreine Substanz vom Schmp. 378-379°C.

IR (KBr): 3050, 1663, 1594 cm^{-1} (C=O).

UV (Dioxan): 453 (3.94), 355 (4.48), 342 (4.50), 315 (s, 4.83), 303 (4.88), 270 (4.71), 247 nm (4.82).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$, 150°C): δ = 7.29 - 7.94 (m; 10 H, Aromaten-H), 8.32 (mc; 2 H, 16-H, 19-H), 8.96 (mc; 6 H, 1-H, 6-H, 7-H, 12-H, 13-H, 22-H), 9.72 (d, J = 10 Hz; 2 H, 14-H, 21-H).

MS (70 eV, 270°C): m/e 509 (41%), 508 (M^+ , 100%), 479 (18%), 450 (24%).

$\text{C}_{38}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (508.58) Ber. C 89.74 H 3.96

Gef. C 89.36 H 4.15

3.1. Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl mit 1,4-Anthrachinon

1.79 g (7.79 mmol) Dien 64 wurden mit 1.62 g (7.79 mmol) 1,4-Anthrachinon und 0.190 g (0.792 mmol) Chinizarin in 7 ml wasserfreiem Nitrobenzol 30 h bei 130°C und eine weitere h bei 150°C magnetisch gerührt. Man saugte den hellgelben Niederschlag heiß ab und wusch ihn mit 5 ml kaltem Nitrobenzol, je 10 ml heißem Xylol, Ethanol und Ether und erhielt so 1.26 g (29%) 13,14,-14a,14b,22a,22b,23,24-Octahydronaphtho [2,3-b] phenanthro [2,1-f] picen-15,22-chinon (67a), das laut MS einige Prozent der vierfach dehydrierten Verbindung enthielt und bei 300-310°C schmolz. Analysenreines Pulver vom Schmp. 316-318°C (nach Sintern) erhielt man nach dreimaligem Umlösen aus Xylol. Die Verbindung färbte sich am Licht allmählich orange.

IR (KBr): 3060, 2940, 2920 (verdoppelt), 2860, 1694, 1624 cm^{-1} (C=O).

UV (Dioxan): 361 (s, 4.30), 342.5 (4.42), 300 (4.29), 288 (4.34), 267 (4.95), 259 (4.92), 237.5 nm (4.94).

MS (70 eV, 240°C): m/e 567 (39%), 566 (M^+ , 100%), 562 (21%), 383 (38%), 358 (37%).

$\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (566.70) Ber. C 89.02 H 5.34

Gef. C 89.36 H 5.30

3.2. 13,14-Dihydronaphtho[2,3-b]phenanthro[2,1-f]picen-15,20-chinon (67c)

3.41 g (7.38 mmol) "BChA" 65b mit wenig 65a und 65c, 4.22 g (10.0 mmol) $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrabrom-o-xylol und 9.60 g (64.0 mmol) Natriumiodid wurden in 25 ml Dimethylformamid (DMF) 25 h bei 65°C magnetisch gerührt. Man goß die Reaktionsmischung auf 500 ml dest. Wasser, entfärbte die Lösung mit Natriumhydrogensulfit und saugte den Feststoff nach einigem Stehen ab. Das Rohprodukt (4.05 g, 98%) wurde mit 40 ml 1,2-Dichlorethan ausgekocht. Man erhielt 2.76 g (66%) dunkelrotes Pulver vom Schmp. 319-320°C (nach Sintern), das laut MS neben wenig Naphtho [2,3-b] phenanthro [2,1-f] picen-15,22-chinon (67b) vor allem das Dihydrochinon 67c enthielt. Das Produktgemisch enthielt keine im Dünnschichtchromatogramm sichtbaren Spuren von Ausgangsmaterial und war genügend rein für weitere Umsetzungen.

Durch dreimaliges Umlösen aus Xylol konnte 67c analysenrein gewonnen wer-

den, der Schmp. lag bei 339-340°C.

IR (KBr): 3050, 2960, 1670, 1623 cm^{-1} (C=O).

UV (Dioxan): 473 (4.07), 415 (4.07), 352 (4.67), 298 (4.77), 250 nm (4.92).

MS (70 eV, 235°C): m/e 561 (44%), 560 (M^+ , 100%), 558 (M^+ von 67d, 10%), 545 (6%), 529 (6%), 513 (10%), 500 (8%), 280 (M^{2+} , 10%), 271 (9%), 256.5 (16%), 250 (17%).

$\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (560.66) Ber. C 89.98 H 4.31

Gef. C 89.94 H 4.55

4. Umsetzung des Chinongemisches 65a, 65b und 65c mit 1-Vinylnaphthalin

2.50 g (5.41 mmol) "BChA" 65a, 65b und 65c wurden in 200 ml Eisessig 40 h rückfließend erhitzt, wobei insgesamt 2.50 ml (2.63 g, 17.1 mmol) 1-Vinylnaphthalin wie folgt zugegeben wurden: 1 ml zu Beginn, 1 ml nach 15 h und 0.5 ml nach 25 h. Nach Abkühlen, Absaugen des Niederschlags und Waschen mit Eisessig, Methanol und Ether erhielt man 2.74 g (83%) rot-violettes Pulver vom Schmp. 216-241°C, das laut MS ein Gemisch aus Diphenanthro [1,2-j;1,2-n]-picen-15,20-chinon (68e), Dihydro-(68d)-, Tetrahydro-(68c)-, Hexahydro-(68b)- und Octahydrodiphenanthro [1,2-j;1,2-n] picen-15,20-chinon (68a) sowie 15-Oxo-24H-diphenanthro [1,2-j;1,2-n] picen (68g) und dessen Dihydro-Stufe 68f war.

MS (70 eV, 260-270°C): m/e 616 (M^+ von 68a, 20%), 614 (M^+ von 68b, 37%), 612 (M^+ von 68c, 100%), 610 (M^+ von 68d, 93%), 608 (M^+ von 68e, 38%), 596 (M^+ von 68f, 37%), 594 (M^+ von 68g, 37%), 576 (14%), 563 (25%), 550 (15%).

Weder durch Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln noch durch Chromatographie über Kieselgel (LM: Methylenchlorid) gelang es, eine analysenreine Probe zu erhalten. Bei der Sublimation des Rohproduktes erhielt man kein Chinon, sondern Benzo[vwx]naphto[1,2-o]phenanthro[10,10a,1,2-hij]hexaphen (55) (s. Kap. VII.4.). Zur Weiterverarbeitung wurde das Rohprodukt verwendet.

5. 13,14,16,17,18,19,20,21,22,23-Decahydrodiphenanthro[1,2-j;9,10-n]picen-15,25-chinon (69c1)

1.26 g (2.74 mmol) "BChA" 65a, 65b und 65c wurden mit 888 mg (5.48 mmol) 1,1'-Bicyclohexenyl in 100 ml Eisessig unter magnetischem Rühren 48 h am Rückfluß erhitzt. Nach 12 h und 24 h wurden jeweils weitere 444 mg (2.74 mmol) 1,1'-Bicyclohexenyl zugegeben. Man ließ die Reaktionsmischung erkalten und saugte den orange-braunen Niederschlag ab. Das rohe Produkt, das sich ab 250°C zersetzte, wog 1.15 g (81%) und war laut MS eine Mischung aus Decahydro (69c)-, und Tetradecahydrodiphenanthro[1,2-j;9,10-n]picen-15,25-chinon (69a).

MS (70 eV, 210°C): 622 (M^+ von 69a, 24%), 620 (M^+ von 69b, 100%), 618 (M^+ von 69c, 59%).

Dehydrierung: Um ein einheitliches Chinon zu erhalten, wurden 600 mg des obigen Chinongemisches in 50 ml wasserfreiem Butanol, zu dem man 50.0 mg (2.17 mmol) Natrium gegeben hatte, 10 h unter magnetischem Rühren und Durchleiten von Sauerstoff am Rückfluß erhitzt. Nach Absaugen der erkalteten Reaktionsmischung erhielt man 420 mg (71%) rohes 69c1 als oranges Pulver, in dem laut MS auch noch die Hydrierstufe 69b und das 16,17,18,19,20,21,22,23-Octahydrochinon 69d enthalten waren. Zweimal aus Benzol umgelöst schmolz das Chinon 69c1 bei 394-396°C (Zers., nach Sintern ab 300°C), war aber nicht ganz analysenrein.

UV (Dioxan): 427.5 (3.93), 340 (s, 4.55), 302.5 (4.82), 291.5 (4.78), 240.5 nm (4.55).

MS (70 eV, 220°C): m/e 620 (M^+ von 69b, 47%), 618 (M^+ von 69c1, 100%), 616 (M^+ von 69d, 47%), 424 (19%), 420 (15%), 380 (27%), 368 (23%), 254 (54%), 353 (54%), 352 (69%), 350 (19%), 309 (M^{2+} von 69c1, 8%), 176 (35%).

$C_{46}H_{34}O_2$ (618.78) Ber. C 89.29 H 5.54
Gef. C 88.86 H 5.08

VII. Perylene

1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reduktion von Chinonen zu Kohlenwasserstoffen mit Lithiumalanat/Bortrifluorid-etherat und deren Dehydrierung/Dehydrocyclisierung mit Kupfer

250 ml Diethylenglykoldiethylether werden zur Trocknung mit 1 g LiAlH_4 bei 120°C unter Feuchtigkeitsausschluß 1 h magnetisch gerührt, dann werden bei derselben Temp. in rascher Reihenfolge 10.0 mmol des Chinons und 3.80-7.60 g (100-200 mmol) LiAlH_4 hinzugefügt. Nach 5 min entfernt man das Heizbad und tropft zur heißen, dunklen Reaktionsmischung über den Rückflußkühler soviel Bortrifluorid-etherat, bis die Farbe nach Gelb umschlägt. Dann wird unter Eiskühlung mit 50 ml Essigester vorsichtig überschüssiges LiAlH_4 vernichtet und die Reaktionsmischung bis zur Klärung mit 2 N HCl, evtl. auch mit etwas konz. HCl versetzt. Man schüttelt die abgetrennte wäßrige Phase mit 200 ml Ether, 100 ml Toluol und weiteren 100 ml Ether aus, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit 100 ml 2 N HCl, 200 ml 2 N Ammoniak und dest. Wasser und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vak. wird der feste Rückstand mit wenig Methanol aufgenommen, abgesaugt und getrocknet.

Ein Aliquot des rohen Reduktionsproduktes wird mit der drei- bis fünffachen Menge Kupferpulver, das 12 h im Vak. über konz. Ammoniak aktiviert worden war, innig verrieben und unter CO_2 60 min bei 400°C erhitzt. Der entstandene aromatische Kohlenwasserstoff wird aus dem Kupfer entweder im Hochvak. heraussublimiert oder mit 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) in einer Heißeextraktionsapparatur herausgelöst und nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvak. sublimiert.

2. Dibenzo[b,n]naphtho[1,2,3,4-g]perylene (52)

a) Reduktion mit LiAlH_4 : 6.00 g (13.0 mmol) Chinongemisch 65a, 65b und 65c wurden mit 6.20 g (0.163 mol) LiAlH_4 in 250 ml Diethylenglykoldiethylether nach Standardvorschrift umgesetzt. Man erhielt 4.60 g rohes, braunes Reduktionsprodukt, das man mit 18.0 g aktiviertem Kupferpulver reagieren ließ. Aus dem Reaktionsgemisch sublimierten bei 380-430°C/ $5 \cdot 10^{-3}$ mbar 449 mg (8.2%) bräunlich-gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 456-458°C. Nach zweimaligem Umlösen aus TCB und Heißfiltration über Kieselgel zum Entfernen sauerstoff-

haltiger Nebenprodukte und anschließender Resublimation erhielt man hellgelbes, analysenreines Dibenzonaphthoperylen 52 vom Schmp. 459-461°C.

IR (KBr): 3045, 1613, 1460, 1262, 877, 822, 812, 746 cm^{-1} .

UV (TCB): 433 (4.52), 408 (4.42), 387 (4.15), 368 (3.86), 347 (4.84)
331.5 (4.74), 316 nm (4.63).

Fluoreszenz-Emission (TCB; $\lambda_{\text{Ex}} = 365 \text{ nm}$): 442.2 (1.00), 471.2 (0.63),
504.4 nm (0.18).

PE (21.22 eV, 315°C): 6.77, 7.35, 7.66, 8.34, 8.34, 8.71, 8.71, 9.31,
9.5, 9.9 eV.

MS (70 eV, 270°C): m/e 450 (1%), 427 (38%), 426 (M^+ , 100%), 398 (1%), 396
(1%), 213 (M^{2+} 50%).

$\text{C}_{34}\text{H}_{18}$ (426.52) Ber. C 95.75 H 4.25
Gef. C 95.66 H 4.04

b) Reduktion mit Aluminium-tris-cyclohexanolat: 2.00 g Aluminium-Späne, 0.100 g Quecksilber(II)-chlorid, 0.4 ml Tetrachlorkohlenstoff und 50 ml wasserfreies Cyclohexanol wurden unter Feuchtigkeitsausschluß rückfließend erhitzt, bis sich alles Aluminium umgesetzt hatte. Dann gab man 1.86 g (4.02 mmol) Chinongemisch 65a, 65b und 65c zu der Reaktionsmischung und erhitzte weitere 24 h. Nach Abdestillieren von ca. 30 ml Cyclohexanol im Vak. versetzte man den zähen Rückstand mit 50 ml Toluol und 60 ml halbkonz. HCl. Ungelöstes Produkt im Zwei-Phasen-Gemisch wurde abgesaugt, die organische Phase abgetrennt, die Wasserphase mit 50 ml Toluol und 50 ml Ether ausgeschüttelt und die Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen im Vak. entfernt. Der Rückstand wurde zusammen mit dem abgesaugten Produkt in 200 ml siedendem Toluol aufgenommen, die Lösung filtriert, zweimal mit je 60 ml 2 N NaOH und dest. Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und Waschen mit wenig Methanol erhielt man 1.10 g rohes Reduktionsprodukt. Zur Dehydrierung/Dehydrocyclisierung wurde es mit 4.50 g aktiviertem Kupferpulver unter CO_2 60 min. auf 400°C erhitzt. Bei 380-430°C/ $5 \cdot 10^{-3}$ mbar sublimierten aus dem Reaktionsgemisch 805 mg (47%) Dibenzonaphthoperylen 52 als hellgelbe Nadeln vom Schmp. 458-460°C.

3. Benzo [vw] phenanthro [10,10a,1,2-ijk] hexaphen (53) ("Anthra [1,2,3,4-ghi] dibenzo [b,n] perylen")

Bei der Umsetzung von 5.00 g (0.132 mol) Chinongemisch 66a und 66b mit 5.00 g (0.132 mol) LiAlH_4 in 250 ml Diethylenglykoldiethylether nach Standardvorschrift erhielt man 4.12 g rohes, braunes Reduktionsprodukt. Nach Reaktion mit 16 g aktiviertem Kupferpulver, Heißextraktion mit TCB und Sublimation bei $400\text{--}450^\circ\text{C}/5\cdot 10^{-3}$ mbar isolierte man 1.87 g (40% bezogen auf eingesetztes Chinon) "Anthradibenzoperylen" 53 in Form analysenreiner, gelb-brauner Nadeln vom Schmp. $448\text{--}50^\circ\text{C}$. Nach Umlösen aus TCB, Heißfiltration über Kieselgel und Resublimation schmolz die Verbindung bei $450\text{--}452^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 3050, 1613, 1492, 1260, 876, 849, 815, 788, 745, 740 (verdoppelt), 730, 686, 643 cm^{-1}

UV (TCB): 449 (4.47), 422 (4.39), 398 (4.12), 373 (4.17), 356 (4.61), 341.5 (5.05), 327 (4.89), 312 nm (4.72).

Fluoreszenz-Emission (TCB; $\lambda_{\text{Ex}} = 372\text{ nm}$): 457.7 (1.00), 488.2 (0.57), 521.8 nm (0.14).

PE (21.22 eV, 370°C): 6.72, 7.32, 7.50, 8.25, 8.32, 8.46, 8.64, 9.24, 9.24, 9.74, 10.0, 10.0 eV .

MS (70 eV, 250°C): m/e 490 (1.4%), 477 (42%), 476 (M^+ , 100%), 245 (1%), 238 (M^{2+} , 47%).

$\text{C}_{38}\text{H}_{20}$ (476.58) Ber. C 95.77 H 4.23

Gef. C 95.52 H 4.35

4. Dibenzo [p,vwx] phenanthro [10,10a,1,2-ijk] hexaphen (54) ("Dibenzo [b,n] -tetraceno [1,2,3,4-ghi] perylen")

4.50 g (7.74 mmol) Chinon 67b wurden mit 4.00 g (0.105 mol) LiAlH_4 in 200 ml Diethylenglykoldiethylether nach Standardvorschrift zur Reaktion gebracht. Das rohe Reduktionsprodukt, 3.94 g braunes Pulver, wurde mit 18 g aktiviertem Kupferpulver wie beschrieben erhitzt und lieferte durch Sublimation aus dem Kupfer bei $430\text{--}500^\circ\text{C}/5\cdot 10^{-3}$ mbar 1.11 g (27% bezogen auf 67b) analysenreines "Dibenzotetracenoperylen" 54 als dunkelrote Nadeln, die im offenen Röhrchen ab 418°C verkohlten ohne zu schmelzen. Die laut UV nach Umkristallisieren aus TCB und Resublimation reinste Fraktion zersetzte sich ab 424°C .

IR (KBr): 3045, 1610, 896, 877, 813, 787, 749, 619 cm^{-1} .

UV (TCB): 493 (4.17), 461.5 (4.27), 434 (4.27), 417.5 (4.38), 393.5 (4.24), 371.5 (s, 4.34), 355.5 (5.45), 338.5 (5.07), 323 (4.65), 309 nm (4.52).

Fluoreszenz-Emission (TCB; $\lambda_{\text{Ex}} = 353.5 \text{ nm}$): 503.2 (1.00), 538.4 (0.53), 586.5 nm (0.10).

PE (21.22 eV, 390°C): 6.57, 7.06, 7.41, 7.93, 8.36, 8.36, 8.5, 8.79, 9.13, 9.45, 9.7, 9.9 eV.

MS (70 eV, 340°C): m/e 527 (45%), 526 (M^+ , 100%), 263 (M^{2+} , 56%).

$\text{C}_{42}\text{H}_{22}$ (526.64) Ber. C 95.79 H 4.21

Gef. C 95.83 H 4.30

5. Benzo[vwx]naphtho[1,2-o]phenanthro[10,10a,1,2-hij]hexaphen 55 ("Dibenzo[b,n]benzo[2,3]chryseno[8,9,10,11-ghi]perylene")

5.00 g Aluminiumspäne, 250 mg Quecksilber(II)-chlorid, 100 ml wasserfreies Cyclohexanol und 1 ml Tetrachlorkohlenstoff sowie 3.60 g (5.89 mmol) rohes Chinongemisch 68a-g wurden wie in der Vorschrift Kap. VII.2.b. zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Man erhielt 2.37 g rohes Reduktionsprodukt, das mit 10.0 g aktiviertem Kupferpulver verrieben und unter CO_2 1 h bei 400°C erhitzt wurde. Die Sublimation bei 440-500°C/ $5 \cdot 10^{-3}$ mbar lieferte zunächst 120 mg nur teilweise dehydrierte Substanz, dann 495 mg (15% bezogen auf eingesetztes Chinon) dunkelgelbes, nadelförmiges "Dibenzo-benzochryseno-perylene" 55, dessen laut UV reinste, analysenreine Fraktion bei 506-507°C schmolz. Durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol und TCB und Resublimation erhöhte sich der Schmp. der nun hellgelben Nadeln auf 508-509°C.

IR (KBr): 3078, 3043, 1613, 875, 812, 801, 783, 741, 730, 697 cm^{-1} .

UV (TCB): 477.5 (2.92, Verureinigung), 448.5 (4.48), 421.5 (4.44), 395.4 (4.27), 362 (5.00), 352.5 (5.18), 336.5 (4.96), 321 nm (4.81).

Fluoreszenz-Emission (TCB; $\lambda_{\text{Ex}} = 351 \text{ nm}$): 457 (1.00), 486 (0.54), 523 nm (0.16).

MS (70 eV, 340°C): m/e 590 (1%), 582 (1%), 577 (50%), 576 (M^+ , 100%), 552 (1.2%), 526 (1.2%), 288 (M^{2+} , 55%).

$\text{C}_{46}\text{H}_{24}$ (576.70) Ber. C 95.81 H 4.19

Gef. C 95.98 H 4.38

6. Tribenzo [o,q,vwx] phenanthro [9,8a,8,7-hij] hexaphen (56) ("Dibenzo - [b,n]dibenz [1,2;3,4] anthra [6,7,8,9-ghi] perylen")

5.14 g (8.26 mmol) Chinongemisch 69a-d wurden mit 5 g (0.132 mol) LiAlH_4 in 250 ml Diethylen glykoldiethylether nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Man erhielt 4.73 g rohes Reduktionsprodukt, das vollständig mit 16 g aktiviertem Kupferpulver fein verrieben und 1 h bei 450°C an der Luft erhitzt wurde. Bei 430-480°C/ $5 \cdot 10^{-3}$ mbar sublimierten 230 mg (5.4%) Perylen 56 als hellgelbe Nadeln aus dem Kupferpulver. Sie wurden aus TCB mit Heißfiltration über Kieselgel umkristallisiert und resublimiert. Man erhielt immer noch nicht ganz analysenreines 56 vom Schmp. 520-522°C.

IR (KBr): 3075, 3045, 1615, 1490, 1432, 1257, 875, 845, 812, 785, 750, 715, 640, 618 cm^{-1} .

UV (TCB): 442 (4.43), 415.5 (4.39), 390 (4.28), 360.5 (5.15), 343.5 (4.97), 329 (4.81), 315 nm (4.73).

Fluoreszenz-Emission (TCB; $\lambda_{\text{Ex}} = 359 \text{ nm}$): 450.8 (1.00), 480.2 (0.61), 513.5 nm (0.16).

PE (21.22 eV, 465°C): 6.73, 7.22, 7.37, 8.07, 8.07, 8.48, 8.48, 8.48 eV.

MS (70 eV, 340°C): 600 (3%), 590 (3%), 577 (55%), 576 (M^+ , 100%), 550 (2.5%), 526 (2%), 288 (M^{2+} , 44%).

$\text{C}_{46}\text{H}_{24}$ (576.70) Ber. C 95.81 H 4.19

Gef. C 95.38 H 4.35

7. Tribenzo [b,ghi,n] perylen (35)^{70,55}

120 mg (0.252 mmol) 13,14,17,18-Tetrahydophenanthro [1,2-a]chrysen-15,16-dicarbonsäure-anhydrid (120) (s. Kap. VIII.6.) wurden mit 1.00 g aktiviertem Kupferpulver verrieben und 30 min unter CO_2 bei 400°C erhitzt. Dann verrieb man das Gemisch mit 1.80 g wasserfreiem Bariumhydroxid¹⁶³ und erhitzte es nochmals 25 min bei 400°C, jedoch an der Luft. Bei 380-420°C/ $5 \cdot 10^{-3}$ mbar sublimierten 47.2 mg (50%) Tribenzoperylen 35 als hellgelbe Nadeln aus dem Gemisch (Ausb. Lit.⁷⁰: 11%). Die Verbindung war analysenrein, enthielt jedoch laut MS 4% Dibenzoperylen 33, die durch Umkristallisieren aus Benzol nicht entfernt werden konnten. Der Schmp. war 348-349°C (Schmp. Lit.⁷⁰: 371-372°C). Die Bandenlagen im UV-Spektrum stimmen mit den von Biermann⁵⁵ ermittelten überein, die Extinktionen sind allerdings in Folge der Verunrei-

nigung etwas niedriger.

IR (KBr): 3065, 3040, 1608, 1360, 1318, 880, 840, 743 cm^{-1} .

UV (TCB): 443 (2.99), 420 (4.39), 414.5 (s, 4.31), 395.5 (4.31), 375 (3.99), 368 (3.95), 350.5 (4.56), 335 (4.63), 321.5 nm (4.47).

Fluoreszenz-Emission (TCB; $\lambda_{\text{Ex}} = 333 \text{ nm}$): 432.9 (0.26), 444.9 (1.00), 455.6 (0.61), 474.8 (0.63), 507.6 nm (0.17).

PE (21.22 eV, 285°C): 6.88, 7.34, 7.99, 8.44, 8.44, 8.88, 9.45, 9.45, 10.1 eV.

MS (70 eV, 300°C): m/e 377 (35%), 376 (M^+ , 100%), 352 (4%), 188 (M^{2+} , 39%), 174 (11%).

$\text{C}_{30}\text{H}_{16}$ (376.46) Ber. C 95.72 H 4.28

Gef. C 95.57 H 4.29

8. Reduktion und Dehydrierung/Dehydrocyclisierung des Chinongemisches 77a und 77b

Nach Standardvorschrift wurden aus 8.00 g (16.3 mmol) Chinongemisch 77a und b und 6.00 g (0.158 mol) LiAlH_4 in 400 ml Diethylenglykoldiethylether 5.00 g rohes, braunes Reduktionsprodukt erhalten. Davon wurden 2.32 g mit 8.50 g aktiviertem Kupferpulver verrieben und 1 h bei 400°C an der Luft erhitzt. Bei 360-430°C/ $5 \cdot 10^{-3}$ mbar sublimierten 700 mg (ca. 20% Aromatengemisch (s.unten) bezogen auf eingesetztes Chinon) gelbe Festsubstanz aus dem Kupfer. Nach Umlösen aus TCB und Heißfiltration über Kieselgel zur Entfernung vorhandener sauerstoffhaltiger Verunreinigungen und Resublimation schmolz das Pulver bei 444-446°C. Laut MS und den anderen spektroskopischen Daten handelt es sich um ein Kohlenwasserstoffgemisch aus Tribenzo [a,g,m] - coronen (21), 5H-Dibenzo [b,n] cyclopenta [pqr] naphtho [1,2,3,4-ghi] perylen (79) und Dibenzonaphthoperylen 52.

IR (KBr): 3070, 2920, 1610, 1430, 1380, 1250, 810, 742 cm^{-1} .

UV (TCB): 438 (4.17), 410.5 (4.09), 385.5 (3.99), 370 (s, 3.94), 361.5 (4.27), 346 (4.78), 330 (4.81), 309.5 nm (4.63).

Phosphoreszenz-Emission (TCB, -196°C; $\lambda_{\text{Ex}} = 361 \text{ nm}$): 520 nm; $\tau_{1/2} \approx 4 \text{ sec}$.

MS (70 eV, 300°C): m/e 450 (M^+ von 21, 100%), 438 (M^+ von 79, 83%), 426 (M^+ von 52, 70%), 225 (M^{2+} von 21, 37%), 219 (M^{2+} von 79, 17%), 213 (M^{2+} von 52, 17%).

Für 21: $C_{36}H_{18}$ (450.54) Ber. C 95.97 H 4.03
Gef. C 95.24 H 4.17

VIII. Dicarbonsäure-anhydride

1. Tribenzo[a,g,m]coronen-5,6-dicarbonsäure-anhydrid (112)

200 mg (0.469 mmol) Dibenzonaphthoperylen 52 wurden mit 6.70 g (68.4 mmol) Maleinsäure-anhydrid (MSA) und einigen Körnchen Iod rückfließend unter magnetischem Rühren erhitzt, wobei im Verlauf von 2 h 231 mg (0.938 mmol) Chloranil in drei Portionen zugegeben wurden. Nach 3 h versetzte man die ziegelrot gewordene Schmelze mit 30 ml Nitrobenzol, ließ 10 min unter Rückfluß kochen und saugte heiß ab. Der Niederschlag wurde mit weiteren 30 ml Nitrobenzol ausgekocht, in der Hitze abgesaugt und mit Nitrobenzol, heißem TCB, Toluol und Ether gewaschen. Man erhielt 212 mg (87%) Dicarbonsäure-anhydrid 112 als ziegelrotes Pulver, das aus Nitrobenzol umkristallisiert und 36 h bei $220^{\circ}C/5 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet wurde. Die roten Nadelchen zersetzten sich langsam ab $450^{\circ}C$. Die Analysendaten zeigten, daß das Lösungsmittel nicht restlos entfernt werden konnte.

IR (KBr): 3060, 1820, 1763 cm^{-1} (C=O).

UV (TCB): 485 (3.81), 455 (3.84), 422 (3.81), 385.5 (4.61), 368 (s, 4.39), 350 (4.25), 333 (s, 4.58), 317 nm (4.70).

Dicarboxylat-Ion (Ethanol/Kalilauge; wegen unvollständiger Lösung wurde der $\log \epsilon$ -Wert der intensivsten Bande auf 5.00 normiert): 435 (2.94), 411 (2.95), 406 (2.99), 363 (4.43), 330 (5.00), 316 (4.74), 303 nm (4.54).

MS (70 eV, $270^{\circ}C$): m/e 521 (50%), 520 (M^+ , 100%), 492 (3.5%), 476 (7%), 450 (32%), 449 (43%), 448 (83%), 260 (M^{2+} , 22%), 246 (21%), 225 (53%), 223 (54%).

$C_{38}H_{18}O_3$ (520.55) Ber. C 87.66 H 3.10
Gef. C 85.78 H 3.14

2. Dibenzo[a,g]naphtho[2,3-m]coronen-5,6-dicarbonsäure-anhydrid (114)

a) Reaktion von "Anthradibenzoperylen" 53 mit Maleinsäure-anhydrid in der Schmelze: 50 mg (0.107 mmol) 53 wurden mit 1.00 g (10.2 mmol) MSA und eini-

gen Körnchen Iod rückfließend erhitzt. Nach 15 min gab man 52.4 mg (0.213 mmol) Chloranil zu und ließ weitere 2 h am Rückfluß kochen. Dann setzte man der Reaktionsmischung 20 ml Nitrobenzol zu, erhitze kurz zum Sieden und ließ auf ca. 100°C abkühlen. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Nitrobenzol, Toluol und Ether gewaschen. Man erhielt 26.1 mg (52%) gelb-grünes 13,18-Dihydro-13,18-ethanodibenzo[a,g]naphtho[2,3-m]coronen-5,6,21,22-tetracarbonsäure-dianhydrid (113). Beim Reinigungsversuch durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol zersetzte sich die Substanz teilweise zu 114 (s. unten).

IR (KBr): 1865, 1820, 1779, 1760 cm^{-1} (C=O).

UV (TCB; wegen unvollständiger Lösung wurde die intensivste Bande auf $\log \epsilon = 5.00$ normiert): 484 (3.27), 456 (3.29), 434 (3.77), 392.5 (4.92), 372 (4.92), 357 (4.91), 336 (5.00).

Tetracarboxylat-Ion (Kalilauge/Ethanol): 447 (3.29), 423.5 (3.65), 394 (4.15), 373 (4.15), 358 (4.38), 336 (4.85), 298 (4.62), 286 (4.56), 267 nm (4.53).

MS (70 eV, 270°C): e/m M^+ fehlt, 570 (30%), 526 (6%), 500 (100%), 285 (9%), 250 (57%).

$\text{C}_{44}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (644.65) Ber. C 81.98 H 3.13
Gef. C 73.11 H 2.92

Beim zweistündigen Erhitzen auf 300-400°C im Hochvak. wandelte sich die Substanz vollständig in 114 um (s. unten).

b) Reaktion von 53 mit Maleinsäureanhydrid in Nitrobenzol: 289 mg (0.607 mmol) "Anthradibenzoperylen" 53 wurden mit 180 mg MSA in 30 ml Nitrobenzol rückfließend erhitzt. 290 mg (1.18 mmol) Chloranil wurden zur Hälfte sofort, zur Hälfte nach 1 h zugefügt, nach 4 h erfolgte eine weitere Zugabe von 120 mg (1.22 mmol) MSA und 150 mg (0.610 mmol) Chloranil. Nach 10 h wurde der entstandene rote Niederschlag in der Hitze abgesaugt, dreimal mit je 30 ml TCB ausgekocht und mit TCB, Toluol und Ether gewaschen. Man erhielt 260 mg (75%) Dibenzonaphthocoronendicarbonsäure-anhydrid 114, das für analytische Zwecke aus Nitrobenzol umkristallisiert, zweimal mit Benzol ausgekocht und 36 h bei 220°C/ $5 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet wurde. Trotzdem waren die roten Nadelchen, die sich ab 450°C langsam zersetzten, laut Analysenwerten noch mit Lösungsmittel behaftet.

IR (KBr): 3045, 1814, 1756 cm^{-1} (C=O).

UV (TCB): 500 (3.87), 464.5 (3.78), 397.5 (4.66), 378 (4.47), 350.5 (4.54), 331.5 (4.97).

Dicarboxylat-Ion (Kalilauge/Ethanol; wegen unvollständiger Lösung wurde die intensivste Bande auf $\log \epsilon = 5.00$ normiert): 442 (3.40), 424 (s, 3.52), 418 (s, 3.63), 395 (s, 4.13), 379 (4.36), 346 (5.00), 333 nm (4.95).

MS (70 eV, 270°C): m/e 571 (47%), 570 (M^+ , 100%), 520 (26%), 500 (15%), 498 (26%), 476 (11%), 450 (8%), 448 (10%), 285 (M^{2+} , 23%), 249 (16%).

$\text{C}_{42}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (570.61) Ber. C 88.41 H 3.18

Gef. C 87.77 H 3.16

Auch durch Sublimation bei 420-480°C/5.10⁻³ mbar konnte kein analysenreines Dicarbonsäure-anhydrid 114 erhalten werden, da laut UV und MS während der Sublimation teilweise Decarboxylierung zur Dibenzo[a,g]naphtho[2,3-m]coronen (22) stattgefunden hatte (s. Kap. IX.2).

UV (TCB): 499.5 (3.63), 465 (3.57), 397 (4.47), 378 (4.47), 347 (4.85), 331 (4.96), 318 nm (4.76).

MS (70 eV, 320°C): m/e 570 (M^+ von 114, 60%), 526 (33%), 500 (M^+ von 22, 100%), 498 (40%), 476 (13%), 285 (M^{2+} von 114, 10%), 250 (M^{2+} von 22, 47%), 248 (43%).

$\text{C}_{42}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (570.61) Ber. C 88.41 H 3.18

Gef. C 90.46 H 3.42

3. Anthra[2,3-m]dibenzo[a,g]coronen-5,6-dicarbonsäure-anhydrid (116)

522 mg (0.992 mmol) "Dibenzotetracenoperylen" 54 wurden mit 192 mg (1.96 mmol) MSA in 50 ml Nitrobenzol 20 h rückfließend erhitzt. 890 mg (2.40 mmol) Chloranil wurden in drei Portionen zu Beginn, nach 1 h und nach 4 h zugegeben, ebenfalls nach 4 h weitere 200 mg (2.04 mmol) MSA. Man saugte die Reaktionsmischung in der Hitze ab, kochte den braungelben Niederschlag zweimal mit je 100 ml TCB aus und wusch mit TCB, Toluol und Ether. Man erhielt 565 mg (79%) des doppelten MSA-Addukts 14,19-Dihydro-14,19-ethanoanthra[2,3-m]-dibenzo[a,g]coronen-5,6,23,24-tetracarbonsäure-dianhydrid (115), das aus Nitrobenzol umkristallisiert und 16 h bei 70°C/5·10⁻³ mbar getrocknet wurde. Die orangen Nadelchen, die laut Analysendaten noch stark mit Lösungsmittel

behaftet waren, wandelten sich beim Trocknungsversuch bei $200^{\circ}\text{C}/5.10^{-3}$ mbar unter MSA-Abspaltung langsam in das MSA-Monoaddukt 116 um.

IR (KBr): 3070, 2950, 1867, 1815, 1780, 1759 cm^{-1} (C=O).

UV (TCB): 483.5 (3.85), 455 (s, 393), 422.5 (4.09), 385.5 (4.62), 368 (4.55), 354.5 (4.50), 337 (4.67), 321 nm (4.77).

Tetracarboxylat-Ion (Kalilauge/Ethanol): 438 (3.20), 414 (3.36), 367 (4.53), 333.5 (5.10), 319 (4.84), 306 (s, 4.58), 245 nm (4.95).

MS (70 eV, 410°C): m/e 718 M^{+} fehlt, 620 (M^{+} -MSA, 27%), 576 (62%), 550 (100%), 548 (46%), 275 (33%), 274 (31%), 273 (33%).

$\text{C}_{50}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (718.72) Ber. C 83.56 H 3.08

Gef. C 80.79 H 3.18

Zur Darstellung des MSA-Monoaddukts 116: wurden 150 mg (0.209 mmol) Bisaddukt 115 bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar 1 h bei 360°C und 30 min bei 400°C erhitzt. Das Produkt wurde mit 100 ml TCB ausgekocht, zurück blieben 104 mg braunes, pulveriges Dicarbonsäure-anhydrid 116, das sich ab 420°C langsam zersetzte. Die Analysendaten legen nahe, daß die MSA-Abspaltung nicht vollständig verlaufen ist.

IR (KBr): 1815, 1760 cm^{-1} (C=O).

UV (TCB; wegen unvollständiger Lösung wurde die intensivste Bande auf $\log \epsilon = 5.00$ normiert): 523 (3.83), 475.5 (3.98), 444 (s, 431), 423 (4.56), 400 (4.51), 366 (4.86), 354.5 (5.00), 338 nm (4.95).

MS (70 eV, 310°C): m/e 620 (M^{+} , 67%), 592 (5%), 576 (100%), 562 (30%), 550 (85%), 548 (48%), 546 (18%), 310 (M^{2+} , 8.5%), 288 (46%), 281 (22%), 276 (49%), 274 (66%), 272 (46%).

$\text{C}_{46}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (620.67) Ber. C 89.02 H 3.25

Gef. C 85.20 H 3.30

4. Dibenzo[a,g]chryseno[2,3-m]coronen-5,6-dicarbonsäure-anhydrid (117)

129 mg (0.224 mmol) Perylen 55 und 43.9 mg (0.448 mmol) MSA wurden in 70 ml Nitrobenzol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach 30 min, 2 h und 20 h wurden insgesamt 190 mg (0.772 mmol) Chloranil in drei Portionen zugegeben. Man saugte den Niederschlag in der Hitze ab, wusch mit Nitrobenzol, TCB, Toluol und Ether und erhielt so 127 mg (85%) Dicarbonsäure-anhydrid 117 als violette Nadelchen. Aus der Mutterlauge konnten weitere 7.4 mg (5%) gewonnen wer-

den. Die Verbindung wurde aus Nitrobenzol umkristallisiert; sie zersetzte sich langsam ab 500°C. Das Lösungsmittel konnte laut Analysendaten trotz Trocknen bei 220°C/5·10⁻³ mbar während 36 h nicht vollständig entfernt werden.

IR (KBr): 3040, 1815, 1758 cm⁻¹ (C=O).

UV (TCB): 500.5 (3.99), 468 (3.96), 406.5 (4.71), 387 (4.64), 367 (s, 4.73), 340.5 (5.08), 327 nm (4.89).

MS (70 eV, 380°C): m/e 670 (M⁺, 65%), 626 (23%), 600 (80%), 598 (100%), 300 (90%), 299 (88%).

C₅₀H₂₂O₃ (670.73) Ber. C 89.27 H 3.30
Gef. C 87.65 H 3.27

5. Dibenzo[a,g]triphenyleno[2,3-m]coronen-5,6-dicarbonsäure-anhydrid (118)

200 mg (0.347 mmol) Perylen 56 und 4.50 g (45.9 mmol) MSA wurden unter magnetischem Rühren mit ein paar Körnchen Iod unter Rückfluß erhitzt. Im Verlauf von 2 h wurden 256 mg (1.04 mmol) Chloranil portionsweise zugegeben, wobei sich die Schmelze allmählich nach Rot verfärbte. Nach 2 h fügte man der Reaktionsmischung 50 ml Nitrobenzol zu und ließ weitere 2 h am Rückfluß sieden. Der ziegelrote Niederschlag wurde heiß abgesaugt und mit Nitrobenzol, heißem TCB und Toluol gewaschen. Man erhielt 168 mg (72%) Dicarbonsäure-anhydrid 118 als rotes Pulver. Umkristallisieren aus Nitrobenzol lieferte mikrokristalline Nadelchen, die sich ab 500°C langsam zersetzten. Die Ursache des sehr schlechten Kohlenstoff-Analysenwertes ist ungeklärt.

IR (KBr): 3070, 1816, 1762 cm⁻¹ (C=O).

UV (TCB): 494.5 (3.94), 460.5 (3.96), 402 (4.87), 382 (4.58), 356.5 (4.70), 336.5 (5.04), 322 nm (s, 480).

MS (70 eV, 320°C): m/e 670 (M⁺, 38%), 612 (4%), 600 (100%), 598 (35%), 576 (9%), 550 (12%), 335 (11%), 300 (72%), 298 (42%).

C₅₀H₂₂O₃ (670.73) Ber. C 89.54 H 3.31
Gef. C 85.78 H 3.40

6. 13,14,17,18-Tetrahydrophenanthro[1,2-a]chrysen-15,16-dicarbonsäure-anhydrid (120)⁷⁰

Aus Dien 64 und MSA wurde 13,14,14a,15,15a,17,18-Octahydrophenanthro-[1,2-a]chrysen-15,16-dicarbonsäure-anhydrid (119) in Nitrobenzol nach Lit.⁷⁰ hergestellt und wie dort mit Brom in Eisessig zum Dicarbonsäure-anhydrid 120 dehydriert. Nach Umkristallisieren aus Eisessig/Toluol erhielt man nicht ganz analysenreines 120 als gelbe Nadelchen vom Schmp. 337-339°C (Zers.; Lit.⁷⁰: keine Angabe zum Schmp.).

IR (KBr): 3050, 2965, 2885, 2835, 1827, 1768 cm^{-1} (C=O).

UV (Benzol): 452 (s, 3.69), 387 (4.29), 355 (s, 4.11), 333 (4.02), 315 nm (4.22).

MS (70 eV, 210°C): m/e 452 (M^+ , 100%), 407 (7%), 380 (7%), 378 (13%), 376 (11%), 226 (M^{2+} , 9%) 188 (22%), 181.5 (19%).

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (452.51) Ber. C 84.94 H 4.45

Gef. C 84.01 H 4.85

IX. Coronene

1. Tribenzo[a,g,m]coronen 21

134 mg (2.38 mmol) Dicarbonsäure-anhydrid 112 wurden mit 1.50 g wasserfreiem Bariumhydroxid und ein paar Tropfen Ethanol verrieben und 1 h unter Stickstoffatmosphäre bei 400°C erhitzt. Nach Anlegen von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar sublimierten bei 400-450°C 70.0 mg (59%) Tribenzocoronen 21 als analysenreine, blaßgelbe, fluoreszierende Nadeln vom Schmp. 537-539°C aus der Reaktionsmischung.

IR (KBr): 3075, 3040, 1614, 1480, 1450, 1395, 1270, 1245, 811, 748, 688 cm^{-1} .

UV (TCB): 430 (2.20), 414 (2.90), 407 (2.82) 391.5 (2.87), 385 (s, 316), 369 (s, 4.25), 361.5 (4.82), 354.5 (s, 4.44), 443.5 (s, 4.75), 329.5 (5.23), 316 nm (4.86).

Fluoreszenz-Emission (TCB; $\lambda_{\text{Ex}} = 361 \text{ nm}$): 415.8 (0.04), 421.2 (0.05; heiße Banden), 431.9 (0.45), 447.6 (1.00), 457.0 (0.62), 475.7 (0.38), 485.6 (0.20), 508.1 nm (0.07).

Phosphoreszenz-Emission (TCB, -196°C ; $\lambda_{\text{Ex}} = 329 \text{ nm}$): 519.4 (1.00), 527.6 (s, 0.32), 555.5 (0.36), 560.4 (0.36), 562.8 (0.36), 599.8 (0.06), 608.7 (0.06), 613.4 nm (0.06); $\tau_{1/2} = 5.15 \text{ sec}$. (Dioxan, -196°C ; $\lambda_{\text{Ex}} = 325 \text{ nm}$): 513.5 (0.13), 521.1 (0.28), 536.8 (0.06), 542.8 (0.12), 548.7 (0.40), 560.5 (1.00), 566.4 (0.13), 592.3 (0.09), 605.7 (0.19), 612.2 nm (0.05); $\tau_{1/2} = 10.66 \text{ sec}$.

PE (21.22 eV, 330°C): 7.04, 7.04, 7.88, 8.34, 8.34, 8.75, 8.75, 8.75, 9.62, 9.80, 10.1, 10.1 eV.

MS (70 eV, 300°C): m/e 451 (35%), 450 (M^+ , 100%), 422 (1%), 400 (3%), 281 (1.5%), 225 (M^{2+} , 24%), 223 (13%), 221 (11%), 210 (5%).

$\text{C}_{36}\text{H}_{18}$ (450.54) Ber. C 95.97 H 4.03
Gef. C 95.68 H 4.23

2. Dibenzo[a,g]naphtho[2,3-m]coronen (22)

100 mg (0.175 mmol) Dicarbonsäure-anhydrid 114 wurden mit 1.20 g wasserfreiem Bariumhydroxid und einigen Tropfen Ethanol fein verrieben und 60 min unter Stickstoffatmosphäre bei 400°C erhitzt. Dann wurden bei $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ und $420\text{--}480^{\circ}\text{C}$ 50.4 mg (58%) Dibenzonaphthocoronen 22 als gelb-grüne, fluoreszierende Nadeln aus der Reaktionsmischung heraussublimiert. Nach Umkristallisieren aus 1,2,4-Trichlorbenzol mit Heißfiltration über Kieselgel und Resublimation war die Verbindung analysenrein und schmolz bei $522\text{--}524^{\circ}\text{C}$.

IR (KBr): 3070, 3045, 1614, 1485, 1475, 1448, 1392, 1240, 872, 810, 782, 745, 725, 690, 655, 650 cm^{-1} .

UV (TCB): 440.5 (2.94), 423 (3.13), 416 (3.29), 401 (4.01), 384 (4.53), 365 (s, 4.63), 348.5 (5.12), 336 (5.02), 327 (s, 4.87), 307 nm (s, 4.59).

Fluoreszenz-Emission (TCB; $\lambda_{\text{Ex}} = 384 \text{ nm}$): 424.1 (0.02), 429.9 (0.05; heiße Banden), 440.9 (1.00), 458.0 (0.58), 468.4 (0.56), 487.0 (0.21), 522 nm (0.03).

Phosphoreszenz-Emission (TCB, -196°C ; $\lambda_{\text{Ex}} = 348 \text{ nm}$): 599.5 (1.00), 608.8 (s, 0.43), 616.2 (s, 0.31), 653.6 nm (0.28); $\tau_{1/2} = 0.50 \text{ sec}$.

PE (21.22 eV, 400°C): 6.91, 7.10, 7.54, 8.27, 8.28, 8.28, 8.70, 8.70, 9.32, 9.8, 9.8, 9.8 eV.

MS (70 eV, 350°C): m/e 526 (3%), 512 (2%), 501 (36%), 500 (M^+ , 100%), 498 (5%), 472 (1%), 263 (1%), 256 (1%), 250 (M^{2+} , 52%).

$\text{C}_{40}\text{H}_{20}$ (500.61) Ber. C 95.97 H 4.03
Gef. C 95.94 H 4.17

3. Anthra[2,3-m]dibenzo[a,g]coronen (23)

a) Aus dem Bis-MSA-Addukt 115: 160 mg (0.231 mmol) 115 wurden mit wasserfreiem Bariumhydroxid und einigen Tropfen Ethanol innig verrieben und unter Stickstoffatmosphäre 1 h bei 400°C erhitzt. Bei 440-550°C/ $5 \cdot 10^{-3}$ mbar erhielt man durch Sublimation 17.2 mg (13.5%) Anthradibenzocoronen 23 als orange, verfilzte Nadeln. Die Substanz war laut Analysendaten und MS mit einer sauerstoffhaltigen Verbindung verunreinigt, die nicht entfernt werden konnte.

b) Aus Anthradibenzocoronendicarbonsäure-anhydrid 116 mg (0.168 mmol) Dicarbonsäure-anhydrid 116 wurden mit 1.50 g wasserfreiem Bariumhydroxid und einigen Tropfen Ethanol wie oben zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Man erhielt 57.7 mg (62%) analysenreines, oranges Anthradibenzocoronen 23, das bei 497-499°C schmolz.

IR (KBr): 3070, 3040, 1624, 1609, 1485, 1442, 1392, 1280, 1258, 1240, 882, 809, 781, 742, 695, 652, 638, 622 cm^{-1} .

UV (TCB): 475 (3.80), 464 (s, 3.57), 446.5 (4.08), 436.5 (s, 3.80), 420.5 (4.01), 395 (s, 4.23), 378.5 (5.15), 359.5 (4.92), 341.5 (4.73), 324.5 (4.80), 311.5 nm (4.77).

Fluoreszenz-Emission (TCB, $\lambda_{\text{Ex}} = 415 \text{ nm}$): 479.1 (1.00), 516.5 (0.78), 554.5 nm (0.21).

MS (70 eV, 270°C): m/e 564 (1%), 551 (48%), 550 (M^+ , 100%), 526 (2%), 500 (1%), 450 (2%), 424 (1%), 275 (M^{2+} , 62%).

$\text{C}_{44}\text{H}_{22}$ (550.67) Ber. C 95.97 H 4.03

Gef. C 95.89 H 4.07

4. Dibenzo[a,g]chryseno[2,3-m]coronen (24)

127 mg (0.190 mmol) Dicarbonsäure-anhydrid 117 wurden mit 2.00 g wasserfreiem Bariumhydroxid und einigen Tropfen Ethanol fein verrieben und unter Stickstoffatmosphäre 1 h bei 400°C erhitzt. Sublimation bei 480-550°C/ $5 \cdot 10^{-3}$ mbar lieferte 56.0 mg (49%) Dibenzochrysenocoronen 24 als analysenreine, leuchtend gelbe, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 546-547°C.

IR (KBr): 3070, 3040, 1611, 1483, 1472, 1392, 868, 802, 781, 745, 698 cm^{-1} .

UV (TCB): 444 (3.20), 434 (s, 3.18), 427 (3.36), 418.5 (3.47), 405 (4.14), 390.5 (4.75), 361 (5.14), 343 (5.02), 312 nm (4.73).

Fluoreszenz-Emission (TCB; $\lambda_{\text{Ex}} = 398.5 \text{ nm}$): 426.6 (0.03), 433.5 (0.05; heiße Banden), 444.9 (1.00), 462.5 (0.50), 472.5 (0.48), 492.6 (0.19), 503 nm (0.13).

Phosphoreszenz-Emission (TCB, -196°C ; $\lambda_{\text{Ex}} = 361 \text{ nm}$): 583.2 (1.00), 635.6 (0.25), 715 nm (0.02); $\tau_{1/2} = 0.84 \text{ sec.}$

PE (21.22 eV, 450°C): 6.86, 7.07, 7.40, 7.90, 7.90 eV.

MS (70 eV, 350°C): m/e 601 (42%), 600 (M^+ , 100%), 300 (M^{2+} , 33%).

$\text{C}_{48}\text{H}_{24}$ (600.73) Ber. C 95.97 H 4.03

Gef. C 95.84 H 3.98

5. Dibenzo [a,g] triphenyleno [2,3-m] coronen (25)

116 mg (0.173 mmol) Dicarbonsäure-anhydrid 118 wurden mit 2.50 g wasserfreiem Bariumhydroxid verrieben und 1 h bei 400°C an der Luft erhitzt. Dann sublimierten bei $450\text{--}550^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ 56.8 mg (55%) Dibenzo triphenyleno coronen 25 als hellgelbe Nadeln aus dem Reaktionsgemisch. Die Substanz war analysenrein, laut MS jedoch zu 6% mit einer Verbindung der Masse 550 (vermutlich einem Coronen) verunreinigt, die durch Umkristallisieren aus 1-Chlornaphtalin und Resublimation nicht zu entfernen war. Die Verbindung blieb beim Schmelzversuch bis 605°C unverändert.

IR (KBr): 3075, 3035, 1610, 1481, 1472, 1391, 1255, 1239, 867, 802, 781, 745, 697 cm^{-1} .

UV (TCB): 440 (3.22), 423 (s, 3.36), 415 (3.50), 383.5 (4.58), 376 (4.46), 356 (4.77), 345 nm (4.73).

Fluoreszenz-Emission (TCB; $\lambda_{\text{Ex}} = 383 \text{ nm}$): 424.1 (0.02), 431.0 (0.04; heiße Banden), 441.2 (1.00), 458.5 (0.41), 468.4 (0.43), 488.8 (0.14), 500 nm (0.10).

Phosphoreszenz-Emission (TCB, -196°C ; $\lambda_{\text{Ex}} = 383.5 \text{ nm}$): 539.4 (1.00), 551.0 (s, 0.29), 562.8 (0.14), 581.0 (0.27), 588.1 (0.27), 630.1 (0.05), 639.1 nm (0.04); $\tau_{1/2} = 3.46 \text{ sec.}$

PE (21.22 eV, 475°C): 6.93, 6.93, 7.53, 7.94, 7.94, 8.5, 8.5, 8.5, 8.5, 9.18, 9.18, 9.6, 9.6, 9.8 eV.

MS (70 eV, 340°C): 601 (55%), 600 (M^+ , 100%), 576 (2%), 550 (6%), 300 (M^{2+} , 61%), 285 (4%), 274 (4%), 200 (M^{3+} , 6%).

$C_{48}H_{24}$ (600.73) Ber. C 95.97 H 4.03

Gef. C 96.11 H 4.22

X. Wittig-Reaktionen und Photodehydrocyclisierungen

1. 1,2,3,4-Tetrahydro-5,8-naphthylen-dimethyl-bis-triphenylphosphonium-dichlorid (108)

20.9 g (91.3 mmol) 5,8-Bis-chlormethyl-tetralin 107 und 48.5 g (0.185 mol) Triphenylphosphin wurden in 180 ml wasserfreiem DMF 5 h unter magnetischem Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen saugte man den Niederschlag ab und wusch ihn mit DMF und Ether. Man erhielt 52.5 g (78%) farbloses Bis-triphenylphosphonium-dichlorid 108, das nach Auskochen mit 100 ml DMF und Trocknen im Hochvak. analysenrein war.

$C_{48}H_{44}Cl_2P_2$ (753.74) Ber. C 76.49 H 5.88

Gef. C 76.17 H 5.81

2. 1,4-Anthrylen-dimethyl-bis-triphenylphosphonium-dibromid (109)

1.82 g (5.00 mmol) 1,4-Bis-brommethyl-anthracen 102 und 2.88 g (11.0 mmol) Triphenylphosphin wurden in 15 ml wasserfreiem DMF 5 h unter magnetischem Rühren am Rückfluß erhitzt. Man ließ erkalten, saugte den gelben Niederschlag ab, kochte ihn mit 30 ml DMF aus und trocknete ihn im Hochvak. bei 70°C. Das Bis-triphenylphosphonium-dibromid 109 wurde mit 3.20 g (72%) Ausbeute erhalten; es erwies sich als äußerst hygroskopisch und konnte nicht ganz rein gewonnen werden.

$C_{52}H_{42}Br_2P_2$ (888.58) Ber. C 70.28 H 4.76

Gef. C 69.47 H 4.92

3. 5,8-Bis-(β -[1]naphthyl-vinyl)-tetralin (70)

40.7 g (54.0 mmol) Bis-triphenylphosphonium-dichlorid 108 wurden in 150 ml wasserfreiem Ethanol unter Erwärmen in Stickstoffatmosphäre gelöst. Dann gab man 18.6 g (16.2 ml; 0.119 mol) 1-Naphthaldehyd dazu und ließ 500 ml

einer 0.240 M Lithium-ethanolat-Lösung unter heftigem magnetischen Rühren zur Reaktionsmischung tropfen. Man erhitze 2.5 h am Rückfluß und ließ unter Rühren über Nacht abkühlen. Nach Zugabe von 350 ml dest. Wasser wurde der gelbe Niederschlag abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und bei 60-70°C an der Luft getrocknet. Man erhielt 18.8 g (80%) Bisnaphthylvinyl-tetralin 70, das aus Benzol/Ether umkristallisiert wurde. Die erste Fraktion wurde noch zweimal unter Lichtausschluß aus Cyclohexan umgelöst und lieferte analysenreine, blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 180-182°C, die laut $^1\text{H-NMR}$ die all-trans-Konfiguration besaßen.

IR (KBr): 3045, 3010, 2950, 2920, 2860, 1592 (C=C), 1010, 882, 800, 790, 779, 738 cm^{-1} .

UV (Cyclohexan): 354 (4.62), 237 (4.74), 214 nm (5.00).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.58 (mc; 4 H, 2- CH_2 , 3- CH_2), 2.67 (mc; 4 H, 1- CH_2 , 4- CH_2), 7.02-7.87 (m, 20 H, Vinyl-H, Aromaten-H).

MS (70 eV, 130°C): 437 (43%), 436 (M^+ , 100%), 297 (4%), 295 (4.5%), 293 (3.5%), 279 (5.5%), 265 (6.5%), 252 (4%), 218 (M^{2+} , 6.5%).

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}$ (436.60) Ber. C 93.54 H 6.46

Gef. C 93.79 H 6.55

4. 5,8-Bis-(β -[1]anthryl-vinyl)-tetralin (72)

Zu 2.06 g (10.0 mmol) Anthracen-1-carbaldehyd 106 und 3.77 g (5.00 mmol) Bis-triphenylphosphonium-dichlorid 108 in 100 ml wasserfreiem Ethanol wurden unter Stickstoffatmosphäre bei 50°C unter heftigem magnetischen Rühren 65 ml einer 0.240 M Lithium-ethanolat-Lösung getropft. Man erhitzt 4 h am Rückfluß und ließ unter Rühren über Nacht abkühlen. Zur Aufarbeitung versetzte man die Reaktionsmischung mit 90 ml dest. Wasser, wobei eine klebrige, orange, fluoreszierende Masse ausfiel, deren Isolation Schwierigkeiten bereitete. Nach Digerieren mit Aceton/Ether konnten 725 mg (27%) pulveriges, rohes Bisanthrylvinyltetralin 72 isoliert werden, das bei 251-254°C schmolz und laut IR mit Anthracen-1-carbaldehyd verunreinigt war. Chromatographie über Aluminiumoxid (LM: Benzol) ergab insgesamt 480 mg (18%) 72 mit einer gelben und einer orangen Fraktion. Die gelbe Fraktion war nach Umkristallisieren aus Benzol analysenrein und schmolz bei 266.5-268.5°C. Das $^1\text{H-NMR}$ und das UV-Spektrum deuteten darauf hin, daß es sich hauptsächlich um die trans-trans-Konfiguration von 72 handelte.

IR (KBr): 3040, 2923, 2850, 1614, 955, 872, 805, 745, 730 cm^{-1} .

UV (Cyclohexan): 401 (4.47), 336 (4.19), 288 (4.15), 258 (5.23), 237 (4.74), 214 nm (4.70).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 70°C ; die Integration ist wegen der Intensität des Benzol-Signals unsicher): δ = 1.62 (mc; 4 H, 2- H_2 , 3- H_2), 2.76 (mc; 4 H, 1- H_2 , 4- H_2), 6.90 (s; 0.6 H, cis-Vinyl-H), 7.12-7.44 (m; 8 H, trans-Vinyl-H, Aromaten-H), 7.59-7.94 (m; 12 H, Aromaten-H), 8.26 (m; 2 H, 9'-H, 9''-H), 8.86 (m; 2 H, 10'-H, 10''-H).

MS (70 eV, 260°C): m/e 537 (46%), 536 (M^+ , 100%), 347 (6%), 268.5 (11%), 268 (M^{2+} , 16%).

$\text{C}_{42}\text{H}_{32}$ (536.72) Ber. C 93.99 H 6.01

Gef. C 93.81 H 6.03

5. 1,4-Bis-(β -[1]anthryl-vinyl)-anthracen (73)

Zu 2.22 g (2.50 mmol) Bis-triphenylphosphonium-dibromid 109 und 1.13 g (5.50 mmol) Anthracen-1-carbaldehyd 106 in 20 ml wasserfreiem Ethanol wurden bei 60°C in Stickstoffatmosphäre unter heftigem magnetischen Rühren 30 ml einer 0.240 M Lithium-ethanolat-Lösung getropft. Man erhitzte 4 h am Rückfluß und ließ über Nacht auf Raumtemp. kommen, wobei sich ein rotbrauner Niederschlag bildete. Die Reaktionsmischung wurde mit 50 ml dest. Wasser versetzt, der Festkörper abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und dreimal mit je 200 ml Aceton ausgekocht. Man erhielt 815 mg (56%) rohes Bisanthrylvinylanthracen 73. Zur Reinigung wurde das rot-braune Pulver zunächst aus Xylol umkristallisiert. Das Produkt war jedoch laut MS zum großen Teil photooxidiert. Durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid; LM Benzol) unter Lichtausschluß konnte eine analysenreine, orange-rote Fraktion gewonnen werden, die sich oberhalb von 290°C zersetzte. Ihre Konfiguration ist unbekannt, da die Aufnahme eines $\text{FT-}^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in deuteriertem Benzol wegen zu geringer Löslichkeit nicht gelang.

IR (KBr): 3045, 3002, 1611, 1453, 1165, 952, 872, 743, 736 cm^{-1} .

UV (Benzol): 436 (4.40), 373 (s, 4.04), 332 nm (3.89).

MS (70 eV, 230°C): m/e 583 (42%), 582 (M^+ , 100%), 403 (15%), 393 (32%), 379 (18%), 365 (8%), 291 (24%), 215 (31%), 203 (24%), 191 (18%), 178 (8%).

$\text{C}_{46}\text{H}_{30}$ (582.75) Ber. C 94.81 H 5.19

Gef. C 94.57 H 5.60

6. Photodehydrocyclisierung von 5,8-Bis-(β -[1]naphthyl-vinyl)-tetralin 70

a) 1.00 g (2.29 mmol) 70 und eine Spatelspitze Iod wurden in 250 ml Cyclohexan für die UV-Spektroskopie unter Erwärmen gelöst und 3 d mit einer 500-W-Halogenlampe von außen durch Duran belichtet; dabei siedete die Lösung unter Rückfluß. Man ließ abkühlen, saugte den gelben Niederschlag ab, löste ihn erneut in 250 ml Cyclohexan für die UV-Spektroskopie, versetzte nochmals mit einer Spatelspitze Iod und belichtete 5 h mit einer Quecksilber-Hochdruck-Tauchlampe (125 W) durch einen Duran-Filter. Damit das Ausgangsmaterial in Lösung blieb, mußte unter Rückfluß erwärmt werden. Nach Abkühlen saugte man den grünen Niederschlag ab und erhielt 450 mg (46%) rohes 13,14,-15,16-Tetrahydrodibenzo[b,n]naphtho[1,2,3,4-ghi]perylene (75). Umkristallisieren aus Xylol und Sublimation bei $350-400^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$ mbar lieferte 75 als analysenreine Nadelchen, die sich ab 380°C laut UV-Spektrum unter Wasserstoffabspaltung zum Perylen 52 zersetzen.

IR KBr): 3065, 3040, 2920, 2850, 1612, 1298, 875, 812, 780, 738 cm^{-1} .

UV (TCB): 448 (3.17), 426.5 (4.44), 402 (4.37), 380.5 (4.08), 373 (s, 4.02), 354 (4.62), 338.5 (4.67), 325.5 nm (4.54).

Fluoreszenz-Emission (TCB; $\lambda_{\text{Ex}} = 337\text{ nm}$): 439.2 (0.34), 449.3 (1.00), 461.1 (0.53), 479.4 (0.59), 512.0 nm (0.16).

MS (70 eV, $210-220^{\circ}\text{C}$): m/e 431 (36%), 430 (M^+ , 100%), 426 (9%), 413 (5%), 400 (11%), 389 (2%), 215 (M^{2+} , 15%), 206.5 (13%), 200 (16%), 194.5 (10%).

$\text{C}_{34}\text{H}_{22}$ (430.55) Ber. C 94.85 H 5.15

Gef. C 94.83 H 5.09

b) Dehydrierung: 110 mg (0.256 mmol) rohes 75 wurden mit 220 mg Palladium/Aktivkohle (10%) fein verrieben und unter Kohlendioxid-Atmosphäre 35 min auf $300-320^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde dreimal mit je 50 ml TCB ausgekocht und filtriert. Nach Abkühlen erhielt man 54.2 mg (50%) hellgelbes Dibenzonaphthoperylen 52 (s. Kap. VII. 2.), das im IR-Spektrum keine aliphatischen C-H-Streckschwingungen mehr aufwies.

7. Photodehydrocyclisierung von 5,8-Bis-(β -[1]anthryl-vinyl)-tetralin 72

126 mg (0.235 mmol) der Divinylverbindung 72 und 220 mg (0.866 mmol) Iod wurden in 300 ml sauerstofffreiem Cyclohexan unter Stickstoffatmosphäre 3 d

mit einer 500-W-Halogen-Lampe von außen belichtet, wobei die Lösung unter Rückfluß siedete. Da sich der erwartete Niederschlag nicht gebildet hatte, wurde anschließend wieder in der Siedehitze 3 d mit einer 125-W-Quecksilber-Hochdruck-Tauchlampe bestrahlt. Es entstand dabei ein brauner Niederschlag, der sich auch auf dem Tauchfinger absetzte; dieser mußte täglich gereinigt werden. Nach Abkühlen und Einengen der Lösung auf 100 ml wurde das Produkt abgesaugt. Man erhielt zusammen mit dem vom Tauchfinger abgekratzten Material 22.0 mg dunkelbraunes Pulver. Das MS zeigte neben den Massen vieler niedermolekularer Produkte nicht die Masse des erwarteten Direktproduktes der dreifachen Dehydrophotocyclisierung, des 8,9,10,11-Tetrahydrotrinaphtho [2,3-b;1,2,3,4-ghi;2,3-n] perylens 76 (e/m = 530), sondern die des vierfach dehydrierten Folgeprodukts Trinaphtho [2,3-b;1,2,3,4-ghi;2,3-n] - perylen 57 (e/m = 526). Ein Versuch zur Reindarstellung von 57 wurde wegen der geringen Menge an Rohmaterial nicht unternommen.

MS (70 eV, 320°C): e/m 526 (M^+ von 57, 3.5%), 476 (1.5%), 429 (3%), 355 (4%), 341 (11%), 327 (4%), 325 (4%), 281 (22%), 267 (6%), 265 (5%), 249 (4%), 207 (100%), 191 (20%).

8. Photodehydrocyclisierung von 1,4-Bis-(β-[1]anthryl-vinyl)-anthracen 73
60.0 mg (0.103 mmol) 73 und 105 mg (0.412 mmol) Iod wurden in 300 ml sauerstofffreiem Benzol unter Stickstoffatmosphäre mit einer 125-W-Quecksilber-Hochdruck-Tauchlampe 7 d bestrahlt, wobei die Lösung unter Rückfluß siedete. Es entstand ein brauner Niederschlag, von dem der Tauchfinger täglich befreit wurde. Nach Abkühlen wurde die Reaktionsmischung abgesaugt und man erhielt zusammen mit dem vom Tauchfinger abgekratzten Material 24.6 mg braunes Pulver. Das MS zeigte, daß neben sehr vielen niedermolekularen Nebenprodukten nur wenig vom erwarteten Produkt der dreifachen Dehydrophotocyclisierung, dem Dibenzo[hij;j'k'l']decastarphen-(3.3.3) 58 (e/m = 576) vorhanden sein konnte. Ein Versuch zur Reindarstellung von 58 wurde wegen der geringen Menge an Rohmaterial nicht vorgenommen.

MS (70 eV, 350-360°C): e/m 588 (0.3%), 576 (M^+ von 58, 0.4%), 429 (1%), 406 (1%), 392 (3%), 378 (1%), 355 (2%), 341 (2%), 281 (17%), 207 (100%), 191 (23%).

Anhang

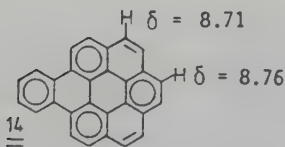
1. Clar-Formeln und Kekulé-Strukturen

1.1. Die "50%-Regel" und Ausnahmen

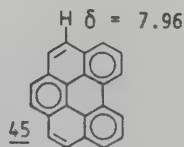
Clar hat festgestellt, daß durch die Formeln mit maximaler Sextett-Zahl zumindest im Fall der vollbenzoiden alternierenden Aromaten mehr als 50% der Gesamtzahl der Kekulé-Strukturen (SC = Structure-Count) beschrieben werden^{18b}. Das erklärt den Erfolg des Clar'schen Sextett-Modells, da damit sicher ein großer - bezieht man die Wichtung mit ein - wahrscheinlich sogar der größere Teil der VB-Wellenfunktion erfaßt wird. Mich interessierte im Zusammenhang mit meinen eigenen Synthesen, ob diese "50%-Regel" auch bei nicht-vollbenzoiden alternierenden Kohlenwasserstoffen erfüllt ist, und ich fand sie in fast allen Fällen bestätigt. Einige Beispiele vollbenzoider und nicht vollbenzoider Kohlenwasserstoffe finden sich in Tab. 21 (zur Berechnung der Zahl der Kekulé-Strukturen s. nächstes Kap.).

Ich fand jedoch auch zwei bemerkenswerte Ausnahmen bezüglich der etwas willkürlichen 50%-Grenze, nämlich Benzo[a]coronen 14 und Tribenzo[b,ghi,n]-perylen 35. In beiden Fällen liegt die Zahl der Kekulé-Strukturen, die durch die Clar-Formeln beschrieben werden (K(C)), knapp unter der Hälfte von SC (s. Tab. 21). Das mag nicht sehr signifikant erscheinen; aber eben diese Moleküle besitzen Eigenschaften, die von den aus den Clar-Formeln erwarteten abweichen.

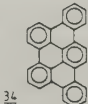
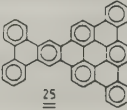
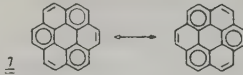
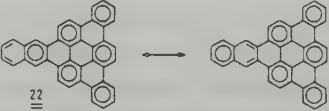
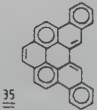
Für Benzo[a]coronen 14 fand Clar ¹H-NMR-Daten¹⁶⁶, die in keiner Weise mit der von der Clar-Formel suggerierten Doppelbindungsfixierung übereinstimmen:



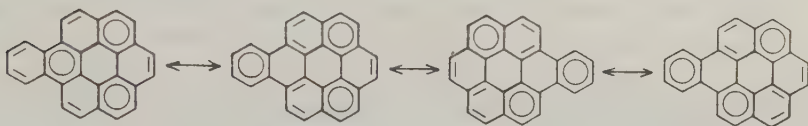
zum Vergleich



Tab. 21: Anzahl aller Kekulé-Strukturen (SC) und Anzahl der Kekulé-Strukturen der Clar-Formeln (K(C)) einiger polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe

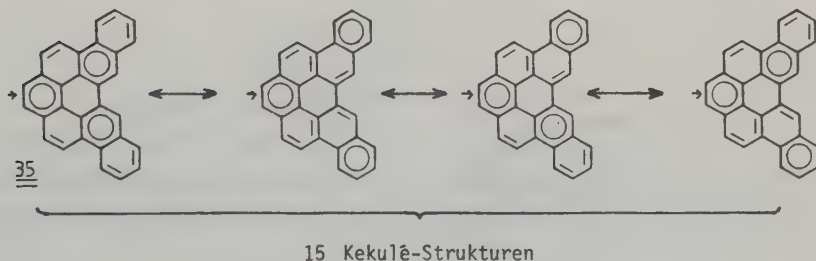
Kohlenwasserstoff mit allen <u>Clar</u> -Formeln	SC	K(C)
 ₃₄	45	32
 ₂₅	461	256
 ₇	20	15
 ₂₂	149	96
 ₆	9	9
 ₁₄	34	16
 ₃₅	35	16

Das läßt auf einen hohen Anteil der Sextett-Formeln mit drei Sextetten (die nicht Teil der Clar-Formeln sind) an der VB-Wellenfunktion schließen:

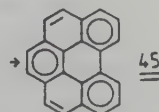
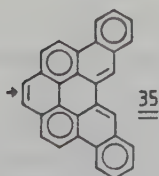


In der Tat werden durch diese Formeln 15 Kekulé-Strukturen von 34 möglichen erfaßt, beinahe ebenso viele, wie mit den Clar-Formeln, nämlich 16. (Die Zahl der Kekulé-Strukturen wurde durch Ausschreiben der Sextett-Formeln als herkömmliche Kekulé-Strukturen ermittelt.)

Beim Tribenzo[b,ghi,n]perylene 35 beinhalten die Clar-Formeln ebenfalls 16 Kekulé-Strukturen; SC ist hier 35. Von den Sextett-Formeln mit drei Sextetten erfassen die folgenden insgesamt 15 Kekulé-Strukturen:



Clar-Formel:



$2^4 = 16$ Kekulé-Strukturen

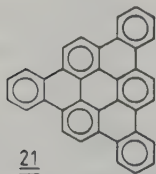
Die mit einem Pfeil markierte Position hat also keineswegs den reinen Doppelbindungscharakter, den die Clar-Formel erwarten läßt, sondern sollte Ähnlichkeit mit der entsprechenden Position des Benzo [ghi] perylens zeigen. Genau das wird bei der Anellierung von 35 an der mit Pfeil markierten Position gefunden, die wie bei 45 linearen Charakter hat (s. Kap. 7.2.4.).

1.2 Zur Berechnung der Zahl der Kekulé-Strukturen

Die Ermittlung der Gesamtzahl der Kekulé-Strukturen SC erfolgt bei alternierenden π -Systemen bekanntlich am einfachsten nach der Formel:

$$SC^2 = \prod_{i=1}^N |x_i|,$$

wobei x_i die Energieeigenwerte der Hückel-Matrix sind¹⁹⁹. Die Anzahl der Kekulé-Strukturen der Clar-Formeln $K(C)$ ist bei n Sextetten und einer einzigen Clar-Formel ($F(C) = 1$) trivialerweise 2^n ; so ist z.B. beim Tribenzo[a,g,m]coronen 21 $K(C) = 2^6 = 64$.



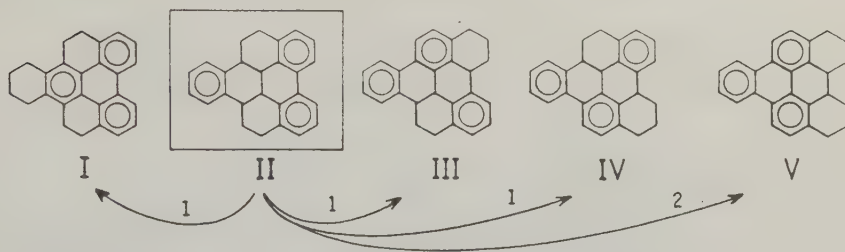
Zahl der Sextette: $n = 6$

Zahl der Clar-Formeln: $F(C) = 1$

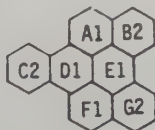
Zahl der Kekulé-Strukturen dieser Clar-Formel: $K(C) = 2^6 = 64$

Bei mehreren $F(C)$ ist mir allerdings kein allgemein anwendbares Verfahren zur Ermittlung von $K(C)$ bekannt. Ich fand heraus, daß folgendes Vorgehen meist zum Erfolg führte:

1. Es wird diejenige Clar-Formel für ein Molekül gewählt, aus der alle anderen durch minimale Sextettverschiebung hervorgehen, z.B. Clar-Formel II im Fall des Naphtho[1,2,3,4-ghi]perylens 123:



2. Jeder Sechsring der Molekülformel wird mit einem Buchstaben gekennzeichnet. Den Sechsringen, die in der ausgewählten Clar-Formel ein Sextett enthalten, wird der Wert 2 zugeordnet, allen übrigen Sechsringen der Wert 1. Für Clar-Formel II erhält man also:



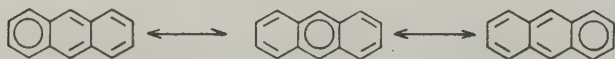
3. Die Produkte der Werte in sämtlichen möglichen Sextett-Kombinationen (Formeln I-V) werden gebildet. Die Summe der Produkte ergibt $K(C)$. In obigem Beispiel findet man:

$$\begin{aligned}
 \Pi_{BDG(I)} &= 2 \cdot 1 \cdot 2 = 4 \\
 \Pi_{BCG(II)} &= 2 \cdot 2 \cdot 2 = 8 \\
 \Pi_{ACG(III)} &= 1 \cdot 2 \cdot 2 = 4 \\
 \Pi_{BCF(IV)} &= 2 \cdot 2 \cdot 1 = 4 \\
 \Pi_{ACF(V)} &= 1 \cdot 2 \cdot 1 = 2
 \end{aligned}$$

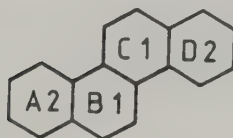
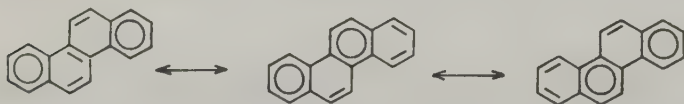
$$\Sigma \Pi = K(C) = 22$$

In Tab. 22 sind weitere Beispiele der Anwendung dieser Regel aufgeführt.

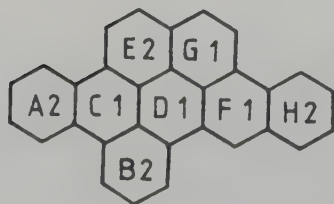
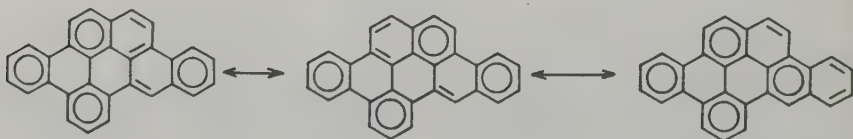
Tab. 22: Anzahl der Kekulé-Strukturen der Clar-Formeln ($K(C)$) des Anthracens, des Chrysens 2 und des Tribenzoperylens 32. Erläuterungen s. Text.



$$K(C) = A + B + C = 2 + 1 + 1 = 4$$



$$K(C) = \Pi_{AD} + \Pi_{AC} + \Pi_{BD} = 4 + 2 + 2 = 8$$

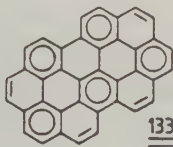


$$K(C) = \Pi_{ABEH} + \Pi_{ABGH} + \Pi_{ABEF} = 16 + 8 + 8 = 32$$

oder:

$$K(C) = K(C)_{\text{Chrysen}} \times K(C)_{\text{Biphenyl}} = 8 \times 4 = 32$$

An speziellen Fällen läßt sich die Gültigkeit des Verfahrens durch kombinatorische Überlegungen nachweisen, ein Beweis für einen bestimmten Gültigkeitsbereich steht jedoch aus. Das Verfahren versagt bei den zur Diskussion stehenden Molekülen mit D_{6h} -Symmetrie, nämlich Coronen 7 und dem Hexabenzocoronon 20 sowie beim Circobiphenyl (133).



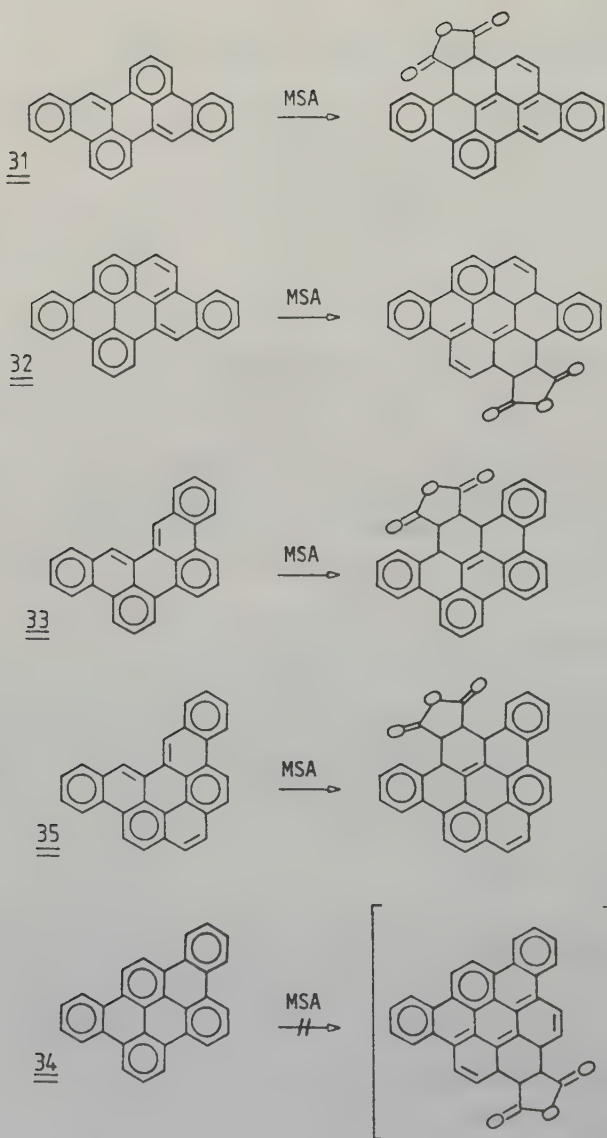
2. Erweiterte Clar-Theorie der Diels-Alder-Reaktion

In den in Kap. 2.1.3. diskutierten Fällen der exogenen Diels-Alder-Reaktion konnte die Reaktivität der polycondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe allein durch Betrachtung der Clar-Formeln der Edukte abgeschätzt werden. Dieses Vorgehen findet man auch bei Polanskys aufwendigerem Modell der Bestimmung des Dien-Charakters²⁰⁰, das auf der Annahme eines frühen Übergangszustandes der Diels-Alder-Reaktion basiert.

Herndons Structure-Count-Methode³⁹ und das Brown'sche Para-Lokalisierungsmodell²⁰¹ korrelieren unter Annahme eines späten Übergangszustandes der Reaktion die Differenz der π -Delokalisierungsenergien von Edukt und Produkt mit der Reaktivität des Edukts. Eine qualitative Abschätzung dieser Differenz sollte auch durch eine Betrachtung der Clar-Formeln von Edukt und Primäraddukt einer Diels-Alder-Reaktion möglich sein. In Schema 8 sind die Clar-Formeln einiger Perylene und ihrer Primäraddukte an Maleinsäure-anhydrid (MSA) abgebildet.

Die Primäraddukte von MSA an 33 und 35 haben die gleiche Anzahl von Sextetten wie die Edukte, die Primäraddukte an 31 und 32 haben ein Sextett weniger als die Edukte. Ein Primäraddukt an das vollbenzoide 34 hätte zwei Sextette weniger als das Edukt - ein Verlust an Resonanzenergie, den die zwei neuen σ -Bindungen offensichtlich nicht aufwiegen.

Schema 8



Unter diesem Aspekt wird auch verständlich, warum Benzo [ghi] perylen 45 mit MSA reagiert, obwohl die Clar-Formel dies zu verbieten scheint; das Primäraddukt besitzt auf Grund der besonderen Topologie von 45 nur ein Sextett weniger als das Edukt; der Verlust an Resonanzenergie ist ähnlich wie bei den Verbindungen 31 und 32.



Mit der Methode des Structure-Counts kann obiger Befund verdeutlicht werden. Die Resonanzenergie ist nach Herndon jeweils proportional zu $\log SC$ ³⁹; je kleiner also der Wert von $\log SC_{\text{Produkt}} - \log SC_{\text{Edukt}} = \log(SC_{\text{Produkt}}/SC_{\text{Edukt}})$ ist, desto größer ist der Verlust an Resonanzenergie bei der Diels-Alder-Reaktion. $\log(SC_{\text{Produkt}}/SC_{\text{Edukt}})$ wird aber in der Regel umso kleiner, je größer die Differenz der maximalen Sextett-Zahl n ist, da $K(C)$ die Größenordnung 2^n hat und ungefähr 0.5 SC ist.

Zusammenfassung

1. Eine wenig aufwendige, ergiebige Synthese für das bekannte 1-Oxo-2H-3,4-dihydrophenanthren und dessen Dimerisierungsprodukt 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl wurde entwickelt.
2. Durch die Diels-Alder Reaktion von 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-biphenanthryl mit 1,4-Chinonen wurden neue, hochkondensierte Chinone dargestellt. Eine dieser Chinone wurde als Dienophil mit kleinen Dienen umgesetzt, was zu noch höher kondensierten Chinonen führte.
3. Alle neuen, hochkondensierten Chinone wurden zu den Kohlenwasserstoffen reduziert und einer gleichzeitigen Dehydrierung und Cyclisierung unterworfen. Dadurch entstanden neue polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe der [ghi]-anellierten Dibenzo[b,n]perylene-Reihe.
4. Neue Bis-(β -[1]aryl-vinyl)-arylene wurden über eine doppelte Wittig-Reaktion synthetisiert.
5. Die Bis-(β -[1]aryl-vinyl)-arylene wurden in Gegenwart von Iod bestrahlt. Bei der Verbindung mit Naphthalin-Chromophoren fand in guter Ausbeute eine dreifache Dehydrophotocyclisierung zu einem [ghi]-anellierten Dibenzo[b,n]perylene statt. Die beiden Verbindungen mit Anthracen-Chromophoren gingen diese Reaktion nur in sehr geringem Umfang ein.
6. Die synthetisierten [ghi]-anellierten Dibenzo[b,n]perylene wurden in einer exogenen Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäure-anhydrid zu hochkondensierten Dicarbonsäure-anhydriden umgesetzt.
7. Die Dicarbonsäure-anhydride wurden verseift und decarboxyliert und lieferten so fünf Vertreter der bisher unbekannten [m]-anellierten Dibenzo[a,g]coronen-Reihe.
8. Die PE-, UV- und Fluoreszenzspektren der [ghi]-anellierten Dibenzo[b,n]perylene und der [m]-anellierten Dibenzo[a,g]coronene wurden im Rahmen bestehender theoretischer Modelle diskutiert. Die Spektren des Triben-

zo[a,g,m]coronens weisen in Folge seiner hohen Symmetrie Besonderheiten auf. Zwei neue Fälle für duale Fluoreszenz wurden gefunden.

9. Die Phosphoreszenz-Spektren der [m]-anellierten Dibenzo[a,g]coronene wurden im Rahmen bestehender theoretischer Modelle diskutiert. Bei Tribenzo[a,g,m]coronen wurde die drittlängste Phosphoreszenz-Halbwertszeit aller bekannten organischen Verbindungen gefunden.
10. Die Triplet-Triplett-Spektren und das photochrome Verhalten im sichtbaren Licht der [m]-anellierten Dibenzo[a,g]coronene wurden diskutiert. Für letzteres wurde eine neue Voraussetzung gefunden.
11. Die Sonderstellung des vollbenzoiden, hochsymmetrischen Tribenzo[a,g,m]-coronens in Bezug auf seine Isomeren wurde aufgezeigt.

Literaturverzeichnis

1. M. Kidd, Berzelius Jahresberichte 3, 186 (1824).
2. M. J. Dumas, Ann. Chim. (Paris) 50, 182 (1832).
3. C. Graebe und C. Liebermann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1, 49 (1868); Liebigs Ann. Chem. Suppl. 7, 287 (1870).
4. E. Ostermayer und R. Fittig, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5, 933 (1872); C. Glaser, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5, 982 (1872).
5. C. Liebermann, Liebigs Ann. Chem. 158, 299, 307 (1871).
6. R. Fittig und F. Gebhard, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10, 2141 (1877); Liebigs Ann. Chem. 193, 142 (1878); R. Fittig und H. Liepmann, Liebigs Ann. Chem. 200, 3 (1880).
7. E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons, Bd. 1 und 2, Academic Press, London, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1964.
8. H. Kaffer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 68, 1812 (1935).
9. K. F. Lang, Angew. Chem. 63, 345 (1951).
10. J. W. Cook, C. L. Hewett und J. Hieger, J. Chem. Soc. 1933, 395.
11. a) J. W. Cook und W. Carruthers, J. Chem. Soc. 1954, 2047; b) J. F. McKay, und D. R. Latham, Anal. Chem. 44, 2132 (1972).
12. Union Oil Company of California (Erf. G. W. Hendricks, E. L. Attane und J. W. Wilson) US-Pat. 3,619,407 (9.11.1971) [Chem. Abstr. 76, P 26949k (1972)].
13. B. Donn und K. S. Krishna Swamy, Physica 41, 144 (1969).
14. A. Leger und J. L. Puget, Astron. Astrophys. Lett., im Druck.
15. G. J. Sidhu und K. K. Prasad, Tetrahedron Lett. 1973, 3695.
16. R. Pschorr, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29, 500 (1896).
17. E. Clar, Nature (London) 161, 238 (1948); Chem. Ber. 82, 55 (1949).
18. a) E. Clar und C. T. Ironside, Proc. Chem. Soc. (London) 1958, 150;
b) E. Clar, C. T. Ironside und M. Zander, J. Chem. Soc. 1959, 142;
c) A. Halleux, R. H. Martin und G. S. D. King, Helv. Chim. Acta 41, 117 (1958).
19. R. H. Martin, Angew. Chem. 86, 727 (1974); Angew. Chem. Int.-Ed. Engl. 13, 649 (1974).
20. a) F. Diederich und H. A. Staab, Angew. Chem. 90, 383 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 372 (1978); b) H. A. Staab und F. Diederich, Chem. Ber. 116, 3487 (1983).

21. a) K. F. Lang, Angew. Chem. 63, 345 (1951); b) H.-G. Franck und G. Collin, Steinkohlenteer-Chemie, Technologie und Verwendung, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1968; c) z.B. K. F. Lang, H. Buffleb und J. Kalowy, Chem. Ber. 97, 494 (1964).
22. R. O. C. Norman und B. Taylor, Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds, Elsevier, New York 1965.
23. D. Biermann und W. Schmidt, J. Am. Chem. Soc. 102, 3163 (1980); J. Am. Chem. Soc. 102, 3173 (1980); Isr. J. Chem. 20, 312 (1980).
24. W. H. Laarhoven, Th. J. M. Cuppen und R. J. F. Nivard, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 87, 687 (1968); b) Lit. 19 und dort zitierte Literatur.
25. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Chemistry and Biological Effects (A. Bjørseth und A. J. Dennis), Bd. 4, Batelle Press, Columbus, Ohio 1979; Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Part 1, Environmental and Experimental Data, International Agency for Research on Cancer, World Health Organisation 1983.
26. E. Clar, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 62, 350 (1929).
27. J. W. Cook, Chemistry and Cancer, Roy. Inst. Chem. Lecture (1943); E. L. Kennaway, Brit. med. J. ii 1955, 749.
28. H. A. Staab, F. Diederich, C. Krieger und D. Schweitzer, Chem. Ber. 116, 3504 (1983).
29. H. Labhart und W. Heinzelmann in Organic Molecular Photophysics (J. B. Birks), Bd. 1, S. 297, Wiley, London, New York, Sydney, Toronto 1975.
30. A. M. Merle, A. Campion und M.A. El Sayed, Chem. Phys. Lett. 57, 496 (1978); P. R. Salvi, E. Castellucci, P. Foggi und R. Quarini, Chem. Phys. 83, 345 (1984).
31. T. Shida und S. Iwata, J. Am. Chem. Soc. 95, 3474 (1973); Z. H. Khan, Z. H. Zaidi und B. N. Khanna, J. Phys. Chem. 77, 1814 (1973).
32. Ch. Bräuchle und J. Voigtländer, Tetrahedron 38, 279 (1982).
33. G. Ege und H. Vogler, Theor. Chim. Acta 26, 55 (1972).
34. V. Hamanu, J. Heim und H. Burghardt, Organische Leiter, Halbleiter und Photoleiter, Vieweg 1981; Y. Kamura, H. Inokuchi, J. Aoki und S. Fujisawa, Chem. Phys. Lett. 46, 356 (1977).
35. G. Wegner, Angew. Chem. 93, 352 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 361 (1981).
36. F. Gerson, Hochauflösende ESR-Spektroskopie, Verlag Chemie 1967.

37. G. Binsch, Naturwiss. 60, 369 (1973); I. Agranat in MTP International Review of Science, Organic Chemistry, Series 1, Bd. 3: Aromatic Compounds 90, 114 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 106 (1978); und dort zitierte Literatur.
38. E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, 2. Aufl., Bd. I-III, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1978.
39. W. C. Herndon, J. Am. Chem. Soc. 95, 204 (1973); W. C. Herndon und M. L. Ellzey, J. Am. Chem. Soc. 96, 6631 (1974); R. Swinborne-Sheldrake, W. C. Herndon und I. Gutman, Tetrahedron Lett. 1975, 755.
40. R. Scholl und K. Meyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 65, 902 (1932).
41. I. G. Farbenindustrie, Brit. Pat. 470 338 (9.8.1937) [Chem. Zentralbl. 108 II, 3846 (1937); Chem. Abstr. 32, 594 (1938)]; weitere Referenzen in Lit. 7, Bd. 2, S. 86.
42. H. Wieland und W. Müller, Liebigs Ann. Chem. 564, 199 (1949).
43. M. Blumer, Geochimica Acta 26, 228 (1962); Science 134, 3474 (1961).
44. R. Scholl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 70, 2180 (1937).
45. E. Clar, The Aromatic Sextet, Wiley-Interscience, London, New York, Sydney, Toronto 1972.
46. D. S. McClure, J. Chem. Phys. 17, 905 (1949).
47. R. J. Hayward und C. C. Leznoff, Tetrahedron 27, 2085 (1971); W. H. Laarhoven, Th. J. M. Cuppen und R. J. F. Nivard, Tetrahedron 26, 4865 (1970).
48. O. E. Polansky und I. Gutman, Match 8, 269 (1980).
49. E. Clar, private Mitteilung an W. Schmidt.
50. a) E. Clar und M. Zander, J. Chem. Soc. 1958, 1577; b) E. Clar, C. T. Ironside und M. Zander, Tetrahedron 6, 358 (1959); c) American Cyanamid Co. (Erf. G. Stork und K. Matsuda), US-Pat. 3,364,275 (16.1.1968) [Chem. Abstr. 69, P 10308v (1968)]; d) American Cyanamid Co. (Erf. G. Stork und K. Matsuda), US-Pat. 3,364,274 (16.1.1968) [Chem. Abstr. 69, P 10306t (1968)].
51. E. Clar und M. Zander, J. Chem. Soc. 1957, 4616; b) K. F. Lang, H. Büttner und J. Kalow, Chem. Ber. 93, 303 (1960).
52. E. Clar und A. McCallum, Tetrahedron 20, 507 (1964).
53. H.-G. Franck und M. Zander, Chem. Ber. 99, 1272 (1966).
54. E. Clar und B. A. Mc Andrew, Tetrahedron 28, 1137 (1972).
55. D. Biermann, Dissertation, Universität München 1981.

56. E. Clar und F. Stephen, Tetrahedron 21, 467 (1965).
57. W. Schmidt, J. Chem. Phys. 66, 828 (1977).
58. W. Schmidt, Habilitationsschrift, Universität München 1978.
59. E. Clar, J. M. Robertson, R. Schlögl und W. Schmidt, J. Am. Chem. Soc. 103, 1320 (1981).
60. J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, S. 208, Wiley, London, New York, Sydney, Toronto 1970.
61. Lit. 58, S. 109.
62. Lit. 7, Bd. 1, S. 37; Lit. 18b; Lit. 69.
63. a) R. Livingston in Techniques of Chemistry (A. Weissberger), Bd. III: Photochromism (G. H. Brown), Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1971; b) BASF AG (Erf. E. Clar, W. Schmidt und T. Zauner), D.O.S. 29 14 994 (23.10.1980) [Chem. Abstr. 95, P 24650z (1981)].
64. Lit. 38, S. 362-375.
65. a) P. H. Gore, Chem. Rev. 55, 241 und dort zitierte Literatur; b) H. F. Bassilios und A. Y. Salem, Bull. Soc. Chim. Fr. 1952, 586; H. F. Bassilios, S. M. Makar und A. Y. Salem, ebenda 1954, 72.
66. T. W. Armit und R. Robinson, J. Chem. Soc. 1925, 1604.
67. S. E. Stein, D. M. Golden und S. W. Benson, J. Phys. Chem. 81, 314 (1977).
68. a) E. Clar, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 65, 8461 (1932); b) Chem. Ber. 82, 46 (1949).
69. E. Clar und M. Zander, J. Chem. Soc. 1958, 1861.
70. H. Reimlinger und A. van Overstraeten, Chem. Ber. 91, 2053 (1958).
71. a) W. M. Moore, D. D. Morgan und F. R. Stetnitz, J. Am. Chem. Soc. 85, 829 (1963); F. B. Mallory, C. S. Wood und J. T. Gordon, J. Am. Chem. Soc. 86, 3094 (1964); c) C. S. Wood und F. B. Mallory, J. Org. Chem. 29, 3373 (1964); K. A. Muszkat und E. Fischer, J. Chem. Soc. 1967, 662.
72. M. Scholz, M. Mühlstädt und F. Dietz, Tetrahedron Lett. 1967, 665.
73. F. Dietz und M. Scholz, Tetrahedron 24, 6845 (1968).
74. W. H. Laarhoven, Th. J. M. Cuppen und R. J. F. Nivard, Tetrahedron 26, 1069 (1970).
75. R. J. Hayward und C. C. Leznoff, Tetrahedron 27, 5115 (1971).
76. A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, Wiley, London, New York 1961.

77. R. H. Martin, M. Flammang-Barbieux, J. P. Cosyn und M. Gelbcke, Tetra-
hedron Lett. 1968, 3507.
78. N. Kharasch, T. G. Alston, H. B. Reiris und W. Wolf, J. Chem. Soc.,
Chem. Commun. 1965, 242.
79. W. Baker, J. F. W. McOmie und J. M. Norman, J. Chem. Soc. 1951, 1114.
80. M. S. Newman, J. Am. Chem. Soc. 62, 1683 (1940).
81. F. Bergmann, H. E. Eschinazi und M. J. Neeman, J. Org. Chem. 8, 179
(1943).
82. C. T. Ironside, Ph. D. Thesis, University of Glasgow 1959.
83. R. Ott, F. Wiedemann und A. Zinke, Monatsh. Chem. 99, 2032 (1968).
84. A. McCallum, Ph. D. Thesis, University of Glasgow 1963.
85. E. Clar, B. A. McAndrew und J. F. Stephen, Tetrahedron 26, 5465 (1970).
86. a) R. Scholl und H. Neumann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55, 118 (1922);
b) I. G. Farbenindustrie (Erf. G. Kränzlein und H. Vollmann), D. R. P.
518 316 (31.12.1931); D. R. P. 555 180 (19.7.1932) [Chem. Zentralbl. 10
II, 3627 (1932)]; c) E. Clar, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 72, 1645 (1939);
d) B. D. Tirak, M. K. Unni und K. Venkataraman, Tetrahedron 3, 62
(1958).
87. E. Clar, private Mitteilung an W. Schmidt.
88. a) F. Vögtle und H. A. Staab, Chem. Ber. 101, 2709 (1968); b) R. Paion
und W. Jenny, Helv. Chim. Acta 53, 141 (1970); c) P. Baumgartner, R.
Paioni und W. Jenny, Helv. Chim. Acta 64, 266 (1971).
89. Ein Beispiel bei einem Kohlenwasserstoff findet sich in Lit. 99, bei
einem Chinon in I. G. Farbenindustrie (Erf. M. A. Kunz und A. Köberle)
D. R. P. 458 710 (19.4.1928) [Chem. Zentralbl. 99 II, 399 (1928)].
90. M. Crawford und V. R. Supanekar, J. Chem. Soc. 1962, 674.
91. J. F. Stephen, Ph. D. Thesis, University of Glasgow 1964, S. 17.
92. a) M. P. Cava, A. A. Deana und K. Muth, J. Am. Chem. Soc. 81, 6458
(1959); b) G. W. Gribble, E. J. Holubowitch und M. C. Venuti, Tetrahe-
dron Lett. 1977, 2857.
93. R. D. Haworth und C. R. Mavin, J. Chem. Soc. 1932, 2720.
94. W. E. Bachmann und W. S. Struwe, J. Org. Chem. 4, 472 (1939).
95. W. E. Bachmann, M. W. Cronyn und W. S. Struwe, J. Org. Chem. 12, 596
(1947).
96. A. von Baeyer, Liebigs Ann. Chem. 140, (1866).
97. E. Clar, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 72, 1645 (1939).

98. E. Clar, Chem. Ber. 81, 68 (1948), J. Chem. Soc. 1949, 2013; ebenda, 2440.
99. R. Scholl und K. Meyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 67, 1229 (1934).
100. Q. N. Porter und W. Davies, J. Chem. Soc. 1957, 4967; Lit. 103.
101. a) S. Coffey und V. Boyd, J. Chem. Soc. 1953, 2469; b) V. Bruckner, A. Karczag, K. Körmendy, M. Meszaros und J. Tomasz, Tetrahedron Lett. 1960, 5.
102. a) N. D. Zelinsky, I. Titz und L. Fatejew, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 258 (1926); N. D. Zelinsky, I. Titz und M. Garderowskaja, ebenda 59, 2590 (1926); N. D. Zelinsky und M. Garderowskaja, ebenda 61, 1049 (1928). b) Lit. 7, Bd. 1, S. 170.
103. H. Brockmann und H. Laatsch, Chem. Ber. 106, 2058 (1973).
104. E. Clar, G. S. Fell, C. T. Ironside und A. Balsillie, Tetrahedron 10, 26 (1960).
105. E. Clar und J. R. Holker, J. Chem. Soc. 1951, 3259.
106. H. Berger, J. Prakt. Chem. 133, 331 (1932).
107. K. Dziewonski, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 962 (1903).
108. Hoechst AG (Erf. D. Bosse), D. O. S. 28 14 129 (11.10.1979) [Chem. Abstr. 92, P 110732x (1980)].
109. E. L. Martin, J. Am. Chem. Soc. 58, 1438 (1936).
110. G. Lock, Chem.-Ztg. 51, 77 (1950).
111. H. J. Teubner und H. Lindner, Chem. Ber. 92, 921 (1959).
112. a) J. Hoch, Bull. Soc. Chim. Fr. 5 5, 268 (1938); b) W. E. Bachmann und A. L. Wilds, J. Am. Chem. Soc. 62, 2085 (1940); c) J. P. Dillenschneider und J. C. Marie, Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, 2606.
113. S. Searles, J. Am. Chem. Soc. 73, 124 (1951).
114. M. Cooms, S. Jaitly und F. Crawley, J. Chem. Soc. 1970, 1266.
115. M. Kholmatorov, Ch. Kadgrov und T. Fergan, Politek Inst. Nor. 2, 78 (1969) [Chem. Abstr. 78, 71741p (1973)].
116. a) C. Weizmann, O. Blum-Bergmann und F. Bergmann, J. Chem. Soc. 1935, 1370; b) M. S. Newman, R. Taylor, T. Hodgson und A. Garrett, J. Am. Chem. Soc. 69, 1784 (1947).
117. R. Lukes und A. Zobáková, Collect. Czech. Chem. Commun. 24, 3189 (1959).
118. B. Riegel, J. G. Burr, M. Kuico und M. H. Gold, J. Am. Chem. Soc. 70, 1073 (1948).

119. G. Baddeley, J. Chem. Soc. 1949, S 99.
120. O. Pampel und G. Schmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19, 2896 (1896); C. B. Radcliff, I. R. Sherwood und W. F. Short, J. Chem. Soc. 1931, 2293.
121. F. Krollpfeifer und W. Schäfer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56, 620 (1923).
122. American Cyanamid Co. (Erf. F. J. McEvoy und J. D. Albright), D. O. S. 29 34 592 (20.3.1980) [Chem. Abstr. 94, P 140162v (1981)].
123. R. D. Haworth, J. Chem. Soc. 1932, 1125.
124. E. I. Dupont de Nemours & Co. (Erf. J. F. Lontz) US-Pat. 2,339,789 (25.1.1944) [Chem. Abstr. 38, 3992 (1944)].
125. D. Papa, E. Schwenk und H. Hankin, J. Am. Chem. Soc. 69, 3018 (1947).
126. H. F. Bassilios, M. Shawky und A. Y. Salem, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 81, 679 (1962); ebenda 82, 298 (1963).
127. H. Stobbe und A. Lenzner, Liebigs Ann. Chem. 380, 93 (1911).
128. J. Cason, Org. Synth., Coll. Vol. 3, S. 169, Wiley, New York 1955.
129. R. Huisgen und U. Rietz, Chem. Ber. 90, 1768 (1957); Tetrahedron 2, 27 (1958).
130. S. Huggenberg und M. Hesse, Helv. Chim. Acta 63, 2295 (1980).
131. a) W. S. Johnson in Organic Reactions (R. Adams), Bd. 2, S. 137, Wiley New York, London 1960; b) ebenda, S. 136.
132. A. L. Wilds, J. Am. Chem. Soc. 64, 1421 (1942).
133. W. E. Bachmann und W. J. Horton, J. Am Chem. Soc. 69, 58 (1947).
134. U. Premasagar, V. Paluniswamy und E. Eisenbraun, J. Org. Chem. 46, 297 (1981).
135. R. H. Martin, N. Defay und F. Geerts-Evrard, Tetrahedron 20, 1504 (1964).
136. R. Viehbeck, private Mitteilung.
137. B. McAndrew, Ph. D. Thesis, University of Glasgow 1967.
138. W. Schmidt, unveröffentlichte Ergebnisse.
139. H. A. Weidlich, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 71, 1203 (1938).
140. H. J. Backer, J. Strating und L. H. A. Huisman, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 58, 761 (1939).
141. W. H. Jones, D. Mangold und H. Plieninger, Tetrahedron 18, 267 (1962).
142. E. Clar, private Mitteilung an W. Schmidt.
143. W. Schmidt, private Mitteilung.
144. W. Schmidt konnte in einem Fall eine sauerstoffhaltige Verunreinigung mit M^{+14} isolieren und charakterisieren (private Mitteilung).

145. P. Eilfeld, beabsichtigte Dissertation, Universität München.
146. G. Schaden, Angew. Chem. 89, 50 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 50 (1977).
147. R. Scholl und O. Böttger, Ber. Dtsch Chem. Ges. 63, 2135 (1930).
148. K. Elbs, J. Prakt. Chem. 41, 7 (1924).
149. M. Phillips, J. Am. Chem. Soc. 46, 2536 (1924).
150. E. Clar, J. F. Guye-Vuillème, S. McCallum und I. A. Macpherson, Tetrahedron 19, 2185 (1963); E. Clar, Chem. Ber. 81, 63 (1948).
151. K.-D. Gundermann und K. D. Röker, Liebigs Ann. Chem. 1976, 140.
152. P. H. Gore, J. Chem. Soc. 1959, 1616; G. Culbertson und R. Petit, J. Am. Chem. Soc. 85, 741 (1963).
153. S. Akiyama, S. Misumi und M. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 35, 1826 (1962).
154. C. Graebe und S. Blumfeld, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30, 1115 (1897).
155. a) G. Perkin, J. Chem. Soc. 117, 706 (1920); b) E. de Barry Barnett, J. W. Cook und H. H. Grainger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57, 1775 (1924); c) O. Bayer in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 7/3c, S. 258, Thieme, Stuttgart 1979.
156. M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, S. 186, Thieme, Stuttgart 1979.
157. E. Clar, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 64, 1682 (1931).
158. O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 486, 191 (1931).
159. A. Heller, J. chem. Phys. 40, 2839 (1964).
160. T. W. Campbell und R. N. McDonald, Org. Synth. 40, 85 (1960).
161. D. W. Turner, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, London, New York, Sydney, Toronto 1970.
162. H. A. Weidlich, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 71, 1203 (1938).
163. R. P. Seward, J. Am. Chem. Soc. 67, 1189 (1945); E. Barnes, J. Chem. Soc. 1931, 2605.
164. Beispiele sind zu finden bei W. S. Bachmann und M. C. Kloetzel, J. Am. Chem. Soc. 60, 2204 (1938); Lit. 70; Lit. 80.
165. a) R. Boschi, E. Clar und W. Schmidt, J. Chem. Phys. 60, 4406 (1974); b) R. Boschi und W. Schmidt, Tetrahedron Lett. 1972, 2577.
166. E. Clar, Spectrochim. Acta 4, 116 (1950).
167. Alle in Kap. 7 aufgeführten Ionisationspotentiale nicht von mir synthetisierter Kohlenwasserstoffe sind Lit. 58 entnommen.

168. E. Clar nennt diese Anellierung in Englischen "bay annellation".
169. E. Clar und W. Schmidt, Tetrahedron 34, 3219 (1978).
170. E. Clar und W. Schmidt, Tetrahedron 33, 2093 (1977).
171. E. Clar und W. Schmidt, Tetrahedron 35, 2673 (1979).
172. E. Clar und W. Schmidt, Tetrahedron 35, 1027 (1979).
173. Lit. 60, S. 169.
174. M. Kasha, Disc. Faraday Soc. 9, 14 (1950).
175. J. B. Birks in Lit. 29, Bd. 2, S. 454.
176. C. E. Easterly, L. G. Christophorou und J. G. Carter, J. Chem. Soc. (Faraday Trans. II) 69, 471 (1973); weitere Referenzen in Lit. 175.
177. P. A. M. van den Bogaardt, R. P. H. Rettschnik und J. D. W. van Voors Chem. Phys. Lett. 22, 10 (1973).
178. W. L. Philen und R. M. Hedges, Chem. Phys. Lett. 43, 358 (1976); A. Amirav, U. Even und J. Jortner, Chem. Phys. Lett. 69, 14 (1980).
179. Lit. 38, Bd. 1, S. 316.
180. Lit. 38, Bd. 1, S. 315.
181. H. Brockmann und R. Randebrock, Chem. Ber. 84, 533 (1951); R. I. T. Cromartie und J. N. Murrell, J. Chem. Soc. 1961, 2063.
182. Lit. 60, S. 208.
183. W. Siebrand, J. Chem. Phys. 44, 4055 (1966); ebenda 46, 440 (1967); ebenda 47, 2411 (1967).
184. Lit. 29 und dort zitierte Literatur.
185. a) W. Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl. Bd. 1/2, Thieme Stuttgart 1959; b) J. A. Riddick und W. B. Bunger in Techniques of Chemistry (A. Weissberger), 3. Aufl., Bd. II, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1970; c) Organikum, 9. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970.
186. a) W. M. Pitts, A. M. Merle und M. A. El-Sayed, Chem. Phys. 36, 437 (1979); b) C. Bräuchle, Chem. Phys. 67, 97 (1982).
187. N. Nishi, M. Kinoshita und H. Inokuchi, Chem. Phys. Lett. 33, 293 (1975).
188. a) M. Zander, Ber. Bunsenges. 52, 559 (1965); b) A. Nakajama, J. Luminescence 8, 266 (1974); c) G. G. Giacchino und R. D. Kearns, J. Chem. Phys. 53, 3086 (1970).
189. Lit. 185 c, S. 441, Methode A.
190. M. Giua, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47, 2116 (1914).

191. A. St. Pfau und A. Ofner, Helv. Chim. Acta 9, 669 (1926).
192. Varian Ass., NMR-Spectra Catalog 1962, Rd. 1. Spektrum Nr. 308.
193. W. H. D. Boyes, J. L. Grieve und H. G. Rule, J. Chem. Soc. 1938, 1833;
K. Lauer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 70, 1288 (1937).
194. G. Heller, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43, 2890 (1910).
195. R. Scholl, Liebigs Ann. Chem. 512, 30 (1934).
196. G. M. Badger, J. W. Cook und G. W. Crosbie, J. Chem. Soc. 1947, 1432.
197. Herrn Dr. M. Kämper danke ich für die Bereitstellung eines Autoklaven,
in dem das Bombenrohr von außen unter Druck gesetzt wurde, sowie für
seine Hilfe bei der Durchführung des Experiments.
198. Herr Dr. W. Schmidt stellte mir die Abbildung freundlicherweise zur
Verfügung.
199. N. S. Ham und K. Ruedenberg, J. Chem. Phys. 29, 1215 (1958).
200. O. E. Polansky und G. Derflinger, Int. J. Quant. Chem. 1, 379 (1967).
201. R. D. Brown, J. Chem. Soc. 1950, 691, 3249; ebenda 1951, 1612, 3129.
202. Y. Lepage, Ann. Chim. (Paris) [13^{se}] 4, 1137 (1959).
203. E. B. Barnett und C. A. Lawrence, J. Chem. Soc. 1935, 1104; A. Mandel-
baum und M. Cais, J. Org. Chem. 26, 2633 (1966).
204. G. Schroeter, H. Müller und J. Y. S. Huang, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 62,
645 (1929).

Lebenslauf

Geburtsdatum: 1.11.1948

Geburtsort: Stuttgart

Eltern: Fritz Obenland, Regierungsdirektor
Rosemarie Obenland, geb. Wagner

Schulbildung: 1955 - 1959 Volksschule Kemnat Kr. Eßlingen
1959 - 1966 Heidehofgymnasium Stuttgart
September 1965 - Juni 1966 Buckingham School,
Cambridge, Ma., USA

Studium: SS 1967 - WS 1967/68 Musikhochschule Stuttgart
SS 1968 - WS 1968/89 Philologie-Studium an
der Ludwig-Maximilians-Universität München
SS 1969 Chemiestudium an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Mai 1973 Diplomchemiker-Vorprüfung
Oktober 1975 Mündliche Diplomprüfung
Dezember 1975 - Dezember 1976 Diplomarbeit
unter Anleitung von Dr. habil. W. Schmidt
Januar 1977 - Frühjahr 1984 Doktorarbeit
unter Anleitung von Dr. habil. W. Schmidt

Beruflicher Werdegang: 1.12.1975 - 31.12.1976 als wissenschaftliche
Hilfskraft
1.10.1977 - 31.8.1982 als Verwalterin der
Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen
Assistenten
Ab 1.6.1984 als wissenschaftliche Mitarbeiterin der Deutschen Forschungsgemeinschaft

